GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

VOLUME LVI

ROMA
VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154
1926

PARRAVANO N. e MALQUORI G. — Equilibri di riduzione del cloruro rameoso e del cloruro di piombo a mezzo dell'idrogeno.

La reazione di riduzione di un alogenuro mediante l'idrogeno è invertibile e porta ad uno stato di equilibrio caratteristico per ogni temperatura ed ogni pressione.

La relazione che passa tra composizione di equilibrio della fase gasosa, pressione e temperatura, trova la sua formulazione quantitativa nella espressione:

$$\lg \frac{Q}{RT} + \lg p + \lg K = C \qquad (1)$$

dove Q è la tonalità termica della reazione, p la pressione alla quale il sistema è sottoposto, K la costante della legge delle masse, C la costante di equilibrio.

Lo studio di queste reazioni comporta la conoscenza di $K_p = \frac{\alpha^2}{100-\alpha} p$ alle diverse temperature, essendo α la percentuale in volume dell'idracido nella miscela gasosa di equilibrio, e p la pressione gasosa totale.

Noi abbiamo studiato gli equilibri di riduzione dei cloruri rameosi e di piombo e ne riferiamo qui appresso.

* * *

La misura di α si può, nel caso che ci interessa, eseguire facilmente tenendo presente che il volume dell'acido cloridrico è doppio di quello dell'idrogeno dal quale si genera; perciò, se si mettono a reagire cloruro e idrogeno, basta misurare la variazione di volume che subisce la fase gasosa per ricavare la proporzione di acido cloridrico presente nella miscela di equilibrio.

Per le nostre esperienze abbiamo adoperato camere di reazione disposte verticalmente e munite di manometro. Gli apparecchi con

camera di reazione orizzontale (fig. 1) sono sopratutto opportuni quando si possono munire di dispositivi a circolazione di gas: la circolazione premette non solo di raggiungere l'equilibrio più presto, ma anche di analizzare i gas in maniera continua con l'esame di qualche proprietà fisica (ad es. il metodo interferometrico).

La presenza di acido cloridrico nella fase gasosa ha reso impossibile la realizzazione di un dispositivo del genere.

Ci siamo perciò serviti di un apparecchio verticale, come è indicato nella fig. 2. La camera di reazione è costituita da un tubo di quarzo — o di vetro di Jena, a

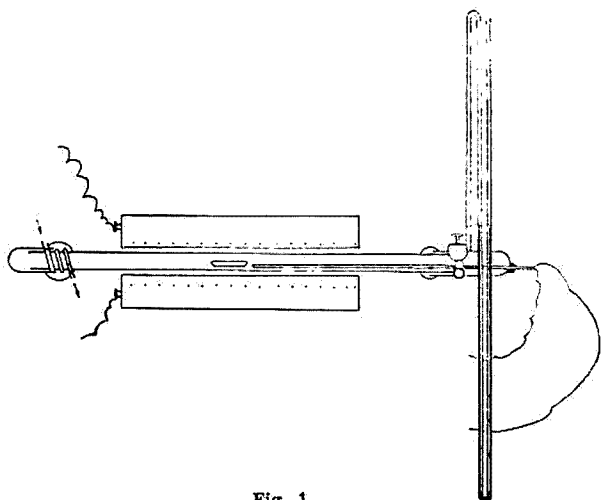



Fig. 1.

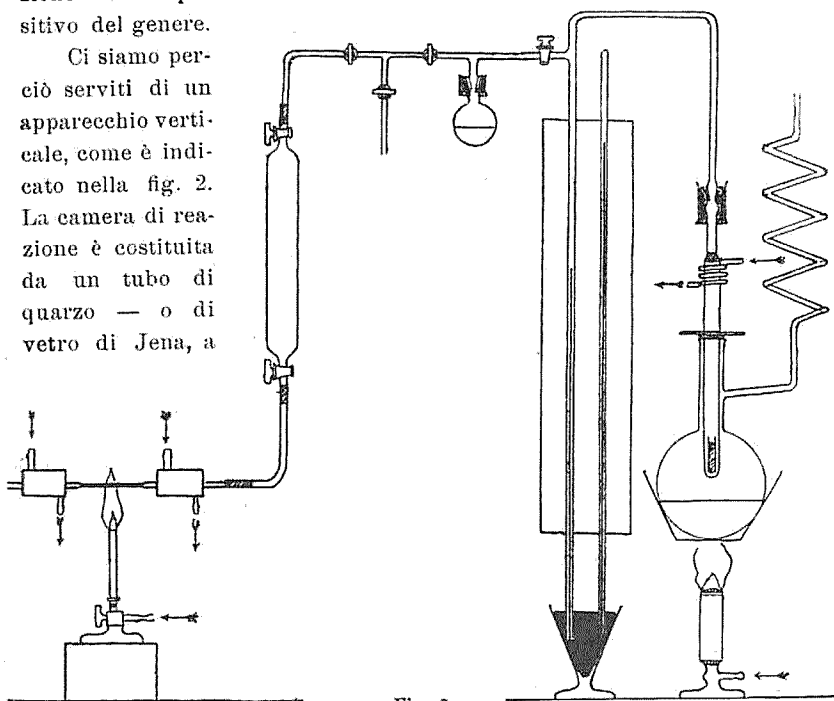



Fig. 2.

seconda della temperatura dell'esperienza —, una estremità del quale porta un giunto smerigliato con chiusura a mercurio. Al disopra del giunto si prolunga un tubo piegato ad Ω, il quale pesca in un pozzetto di mercurio.

Ad una altezza opportuna, la branca più lunga del tubo ad Ω porta saldato un tubo capillare munito di diversi rubinetti, che permettono di far comunicare l'apparecchio con una bolla di anidride fosforica. o con un apparecchio generatore di idrogeno, o con una pompa a mercurio.

L'apparecchio può essere scaldato elettricamente oppure, come è indicato nella figura, con vapori di sostanze a punto di ebollizione fisso.

Questo dispositivo, funzionando da termosifone, facilita il rimescolamento della massa gassosa e quindi il raggiungimento dell'equilibrio.

La pressione viene misurata con un catetometro servendosi come riferimento di un tubo manometrico che pesca nello stesso pozzetto di mercurio.

Il volume dell' ambiente di reazione, necessario per il calcolo della percentuale dell'idracido nella miscela gasosa, si può stabilire osservando la variazione di pressione che si verifica nell'apparecchio quando vi si introduce o se ne estrae una certa quantità di gas. Il tubo barometrico è stato esattamente tarato per pesata di mercurio.

Si è detto che la determinazione dell'acido cloridrico si può fare seguendo la variazione di volume della miscela gasosa. Ora, se si parte da $2MCl + H_2$ e la reazione $2M + 2HCl = 2MCl + H_2$ è lenta a compiersi — a temperature basse praticamente nulla — si possono eseguire le misure di volume a temperatura ordinaria senza che vi sia pericolo di retrogradazione dell'equilibrio col raffreddamento. Se invece l'azione dell'idracido sul metallo è rapida, occorre tarare l'apparecchio con idrogeno e dedurre la variazione di volume dalla differenza tra i volumi gasosi osservati in presenza e in assenza di cloruro.

L'esattezza delle percentuali in volume di acido cloridrico così dedotte è stata controllata più volte estraendo ed analizzando il miscuglio gasoso. Si è trovata sempre piena concordanza tra i valori dedotti per le due vie diverse.

Di importanza fondamentale per la riuscita delle misure sono : l'essiccamento scrupoloso dell'apparecchio e la eliminazione di qualunque traccia di ossigeno, essendo sufficienti tracce anche minime di umidità per assorbire notevoli quantità di idracido.

A questo scopo si fa il vuoto e si riscalda a lungo la camera di reazione in presenza di anidride fosforica; si fa quindi raffreddare, si introduce rapidamente la sostanza, si estrae l'aria e si lava ripetutamente con idrogeno ben secco.

In ultimo si introduce nell'apparecchio tanto idrogeno finchè il livello del mercurio nella canna barometrica non abbia raggiunto l'altezza voluta, si lascia ancora il tutto a temperatura ordinaria in presenza di anidride fosforica e infine si inizia l'esperienza.

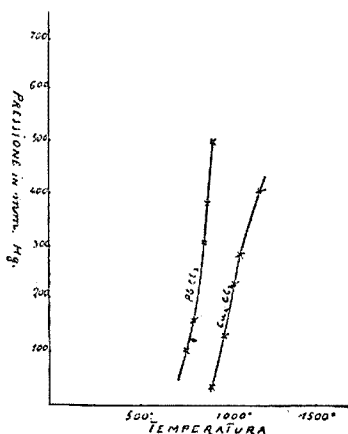



Fig. 3.

L'idrogeno, preparato da zinco e acido solforico, veniva prima purificato con gli opportuni reattivi, passava quindi attraverso un capillare di platino riscaldato e in ultimo veniva seccato con anidride fosforica.

Condizione indispensabile per lo studio che abbiamo eseguito era che i cloruri sperimentati avessero tensione di vapore trascurabile nelle condizioni di esperienza. Che questa condizione sia nel caso nostro verificata lo provano le curve di tensione di vapore dei due cloruri ai quali si riferiscono queste ricerche (fig. 3).

Queste curve, tracciate in base ai dati di Wartemberg [1], provano che, nell'intervallo di temperatura studiato, l'alogenuro praticamente non entra a far parte della fase gasosa, e che le pressioni misurate sono pertanto riferibili solo a idrogeno e acido cloridrico.

Cloruro rameoso. — Sono state fatte esperienze partendo da $Cu_2Cl_2 + H_2$ e da $Cu + 2HCl$.

Il cloruro rameoso di cui ci siamo serviti è stato preparato secondo le indicazioni di Cavazzi [2] e conservato nel vuoto su anidride fosforica. Prima di ogni esperienza lo si seccava nel vuoto a 80° fino a costanza di peso.

I risultati delle esperienze sono riassunti nella tabella seguente:

(1) Zeit. Elektroch., 28, 384 (1922). (2) Questa Gazzetta, 16, 167 (1886).

t	P atm.	α	$K_p = \frac{\alpha^2}{100-\alpha} \cdot P$	log. Kp
300	0.913	8.98	0.800	
»	0.572	11.25	0.812	—0.10
»	0 157	20.18	0.810	
360	0.742	30.41	9.532	
»	0.844	28.45	9.594	0.98
»	0.300	42.72	9.553	
400	0.970	33.40	16.221	
»	0.513	42.73	16.243	1.21
»	0.674	38.85	16.200	
445	0.835	46.53	33.90	1.53
500	0.138	92.37	155.87	
»	0.742	73.90	152.01	2.18
»	0.900	70.08	153.11	

La reversibilità del sistema è stata provata con esperienze nelle quali, partendo dal sistema in equilibrio a una certa temperatura, lo si è portato a una più bassa, e si è trovato per la costante della legge delle masse a questa seconda temperatura lo stesso valore ottenuto con l'esperienza diretta. Così:

1°. Portato il sistema in equilibrio a 500°, si è abbassata la temperatura a 400°. Dopo 30 ore si è raggiunto equilibrio alla nuova temperatura e si è trovato $P = 0.618$, $\alpha = 26.39$. Da questi valori si calcola $Kp = 16.27$ invece di 16.22 trovato con la misura diretta.

2°. Portato il sistema in equilibrio a 400° si è abbassata la temperatura a 300°. Si è raggiunto di nuovo equilibrio in 24 ore e si è trovato $P = 0.581$, $\alpha = 11,4$ donde si calcola $Kp = 0.853$. La misura diretta ha invece dato $K_p = 0.803$.

Assumendo 70800 come calore di formazione di Cu_2Cl_2, si ha $Cu_2Cl_2 + H_2 = 2Cu + 2HCl - 26800$ cal.

Questo valore e quelli di Kp della tabella, introdotti nella (1), permettono il calcolo della costante di equilibrio del sistema. Alle cinque temperature studiate si trovano così i valori seguenti:

t	C
300	10.13
360	10.23
400	9.99
445	9.73
500	9.77

La concordanza tra i valori di C calcolati per le diverse temperature può ritenersi sufficiente.

Assumendo per C il valore medio di 9.97, è possibile calcolare dalla (1) le concentrazioni di equilibrio di HCl nella fase gasosa a una serie di pressioni e di temperature diverse.

Alcuni di questi valori di α sono riportati nella tabella seguente

t	P = 760 mm. α	P = 350 mm. α	P = 1 mm. α
500°	74.25	84 45	100 (circa)
445°	52 00	65.2	99.8
360	18.45	25.9	97·1
300	4.5	9.7	81.1

Questi valori possono servire a costruire un diagramma il quale, per ogni coppia di valori di p e di t, permette di ricavare il valore

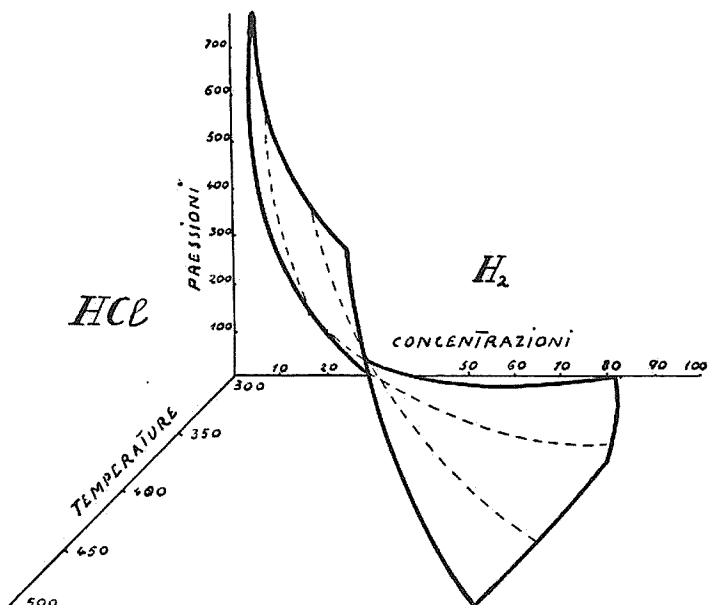



Fig. 4.

corrispondente di α. Si ottiene a questo modo una superficie (fig. 4) la quale divide i miscugli gasosi di H_2 e HCl in due categorie: quelli

a sinistra della superficie i quali sono in grado di ridurre il cloruro con formazione di acido cloridrico, quelli a destra i quali clorurano invece il metallo con formazione di idrogeno.

La costante di equilibrio della legge delle masse si può anche calcolare dalla equazione approssimata di Nernst:

$$\log. K_p = \frac{Q}{4{,}57\, T} + \Sigma\nu\ 1{,}75 \log. T + \Sigma c \qquad (2)$$

Assumendo $Q = 26800$, e tenendo presente che $\Sigma\nu = 1$ e $\Sigma c = 4.4$ (essendo 1.6 e 3 le costanti chimiche rispettivamente dell'idrogeno e dell'acido cloridrico), si ricavano per log K_p i valori qui riportati:

t	log K_p calcolato	log K_p trovato
500	1.86	2.18
445	1.20	1.53
400	0.57	1.21

Alle altre temperature sperimentate l'accordo tra valore calcolato e trovato è meno buono; ma questo non può meravigliare se si pensa alla relativa incertezza dei dati termochimici che vengono utilizzati per il calcolo. Così ad es. i valori riportati nella letteratura per il calore di formazione del cloruro rameoso sono due: 65740 (Thomsen) e 70800 (Berthelot). I calcoli soprariportati sono fatti assumendo il valore di Berthelot. Se si assume invece il valore di Thomsen si hanno per log K_p i valori seguenti:

t	log. K_p
500	3.30
445	2.77
400	2.28

Servendosi dei valori di log K_p trovati, si può calcolare Q mediante la (2). Si ottiene così:

t	Q
300	26509
360	24074
400	25030
445	25748
500	25677

Questi valori sono in buon accordo fra di loro.

Assumendo come media 25408, il calore di formazione di Cu_2Cl_2 viene ad essere 69408, e cioè molto più in accordo col dato sperimentale di Berthelot che con quello di Thomsen.

Cloruro di piombo. — Il cloruro rameoso alle temperature studiate è solido, e il rame che si forma per riduzione è esso pure solido.

Abbiamo voluto misurare gli equilibri anche nel caso in cui il metallo o l'alogenuro siano liquidi senza possedere però tensioni di vapore tali da intervenire in misura sensibile a far parte dell'atmosfera gasosa. Abbiamo perciò sperimentato con cloruro di piombo a 360°, 450°, 500°.

Abbiamo, al solito, fatto esperienze partendo da $PbCl_2 + H_2$ e da $Pb + 2HCl$. La velocità di reazione è molto più grande e l'equilibrio si raggiunge molto più rapidamente partendo da cloruro e idrogeno anzichè da piombo e acido cloridrico.

Ecco i valori ottenuti:

t°	P atm.	α	$K_p = \frac{\alpha^2}{100-\alpha} p$	log K_p
360°	0.956	0.93	0.0081	
»	0.366	1.44	0.0076	—2.09
»	0.114	2.83	0.0088	
450°	0.881	2.08	0.0357	
»	0.647	2.29	0.0353	
»	0.361	3.18	0.0319	—1.45
»	0.152	4.80	0.0361	
500°	0.956	4.22	0.1767	
»	0.399	6.84	0.1991	
»	0.300	7.69	0.1860	—0.74
»	0.157	10.14	0.1790	

La reversibilità del sistema è provata dalle seguenti esperienze:

1) Partendo dal sistema in equilibrio a 500°, si è abbassata la temperatura a 360°.

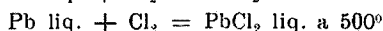
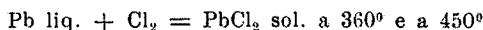
Sono occorse 120 ore per ristabilire equilibrio alla nuova temperatura. Si è trovato infine $P = 0.464$, $\alpha = 1.31$ donde si calcola $K_p = 0.0081$ in ottimo accordo con i valori della tabella.

2) Si è partiti egualmente da 500° e si è abbassata la temperatura a 450°. Dopo 60 ore si è di nuovo stabilito equilibrio e si è trovato:

$$P = 0.658, \alpha = 2.31 \qquad K_p = 0.0359$$

pure in accordo coi valori della tabella.

I valori soprariportati si prestano ad essere utilizzati per il calcolo dell'affinità delle reazioni:

$$Pb \text{ liq.} + Cl_2 = PbCl_2 \text{ sol. a } 360^0 \text{ e a } 450^0$$
$$Pb \text{ liq.} + Cl_2 = PbCl_2 \text{ liq. a } 500^0$$

quando si conosca alle stesse temperature la costante di dissociazione dell'acido cloridrico.

Infatti, i valori della tabella ricavati dalle esperienze rappresentano i rapporti:

$$\frac{P^2_{HCl}}{P_{H_2}} = K_p \quad (3)$$

Se si conoscono i rapporti:

$$\frac{P_{H_2} \, P_{Cl_2}}{P^2_{HCl}} = K_t \quad (4)$$

si ricava subito da (3) e (4):

$$P_{Cl_2} = K_p K_t \quad (5)$$

Ora P_{Cl_2} all'equilibrio deve essere anche la tensione di scomposizione del cloruro, e questa — come è noto — permette di risalire facilmente all'affinità.

Per log K_t, dalla formula

$$\log K_t = - \frac{9554}{T.} + 0{,}553 \log T - 2{,}42$$

data da Nernst [3] si calcola:

a 360°	—15.97
450°	—14.05
500°	—13.18

Sommando questi valori a quelli di log. K_p alle temperature corrispondenti si ha:

log P_{Cl_2} a 360° =	—18.06
450° =	—15.50
500° =	—13.92

(3) Zeit. Elektroch., 15, 687 (1909).

Partendo da cloro alla tensione di una atmosfera l'affinità sarà data da:

$$A = 4,57 \, T \log \frac{1}{P_{Cl_2}}$$

per modo che:

a 360° A = 52250 calorie
450° A = 51213 »
500° A = 49173 »

Il calore di formazione del cloruro di piombo è invece, secondo Berthelot, 83900 calorie.

* * *

I valori di K_p, che noi abbiamo determinato con l'esperienza, dovrebbero però potersi dedurre anche col calcolo.

Infatti per la (5) si ha:

$$K_p = \frac{P_{Cl_2}}{K_1};$$

cioè la concentrazione dell'idracido nella miscela gasosa di equilibrio si può ricavare dalla tensione di scomposizione del cloruro e dalla costante di dissociazione dell'acido cloridrico.

La tensione di scomposizione del cloruro si può a sua volta dedurre dalla formula approssimata di Nernst quando si conosca il calore di formazione, e perciò dalla (5) si può calcolare K_p.

Eseguendo il calcolo per Cu_2Cl_2 si trova:

t	log. K_p calc.
300°	— 1.54
360	— 1.11
400	0.45
445	0.67
500	1 29

Il valore calcolato per 360° concorda abbastanza con quello trovato; gli altri valori concordano meno bene. Ma qui bisogna ricordare ancora una volta che i calcoli non possono avere che un carattere di approssimazione.

Ricerche analoghe alle nostre sono state finora eseguite solo per cloruro e bromuro di argento ([4]), di nichel e di cobalto ([5]). Se si utilizzano i dati riportati dagli autori per ricavare i valori delle costanti e questi si confrontano con i valori calcolati come sopra si osservano discordanze molto più forti di quelle da noi riscontrate.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

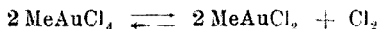
PARRAVANO N. e MALQUORI G. — Sulla dissociazione termica di alcuni cloroaurati.

I cloro-aurati quando vengono riscaldati si scompongono svolgendo cloro.

Sulla scissione termica dei derivati dell'acido cloroaurico si hanno poche notizie, che rimontano a Javal ([1]) e a Berzelius ([2]). Recentemente però Ephraim ([3]) ha studiato i cloroaurati di potassio e cesio ed ha trovato che essi non hanno una tensione di scomposizione sensibile prima di fondere.

Noi abbiamo invece potuto osservare che, a temperature inferiori a quelle di fusione, si stabiliscono tensioni che possono essere misurate, e ci siamo proposti perciò di studiare in che modo la tensione di scomposizione del cloruro aurico viene influenzata dalla unione con molecole di alogenuri differenti.

In che senso si effettua la scomposizione termica non è conosciuto ; sembra però che la demolizione del sale avvenga per gradi e che il tipo più probabile di reazione sia il seguente :

$$2\,MeAuCl_4 \rightleftarrows 2\,MeAuCl_2 + Cl_2$$

Ad esso — tranne che i prodotti solidi siano miscibili tra di loro — deve corrispondere ad ogni temperatura una tensione di scomposizione fissa.

([4]) *Jouniaux,* J. de Chimie phys., 1, 609 (1903). ([5]) *Crut,* Bull. Soc. Chim., 35, 550 (1924).

([1]) Ann. de Chim. et de Phys., [2], 17. 337 (1821. ([2]) Pogg. Ann., 18, 599 (1830). ([3]) B. d. ch. Ges., 52, 241 (1919).

Le esperienze più sotto descritte si riferiscono ai cloroaurati di potassio, di cesio e di argento.

Il cloroaurato di potassio è stato ottenuto dal sale idrato $KAuCl_4 . 2H_2O$, riscaldando questo a lungo a 90°-100° in corrente di cloro secco. Nella stessa maniera è stato ottenuto il sale di cesio.

Il cloroaurato di argento è stato preparato secondo le indicazioni di Hermann [1], trattando cioè una soluzione concentratissima di cloruro aurico con una quantità leggermente minore di quella equivalente di nitrato di argento e poi aggiungendo acido nitrico concentrato. Si ottiene in questo modo una polvere cristallina, di color rosso mattone, che, spremuta alla pompa e seccata a 90 100° in corrente di cloro secco, ha la composizione esatta di $AgAuCl_4$.

Nessuno di questi sali presenta un punto di fusione netto. Quando vengono scaldati essi si rammolliscono (quello di argento verso i 270°, quello di potassio verso i 340°, e quello di cesio verso i 410°), e per ulteriore riscaldamento fondono in liquidi rosso-brunastri.

* * *

Le misure di tensione sono state eseguite con il metodo statico.

L'apparecchio di cui ci siamo serviti era costituito di un tubo capillare piegato due volte ad angolo retto, la cui branca più lunga funzionava da manometro. Alla branca più corta era saldata una pallina di vetro contenente la sostanza. Il volume della pallina era di circa 2 cc., e poteva essere ancora diminuito con l'introduzione di ritagli di vetro nell'interno. Con questo dispositivo si possono eseguire misure di tensione impiegando pochi centigrammi di sostanza.

Tra le due branche era compresa una diramazione, pure capillare, portante un rubinetto che permetteva di far comunicare l'apparecchio con l'esterno e con la pompa a mercurio.

La pallina veniva scaldata o con un piccolo fornetto a resistenza, oppure con i vapori di sostanze a punto di ebollizione esattamente conosciuto, quali: acido propionico (140°), dimetil-anilina (193°), nitrobenzolo (212°), bromo-naftalina (286°), anetolo (229°), difenilammina (302°) mercurio (360°).

La pressione veniva misurata con un catetometro servendosi come riferimento di una canna barometrica pescante nello stesso pozzetto di

(1) B. d. ch. Ges., 27, 596 (1894).

mercurio in cui pescava il manometro. Il mercurio era protetto dall'attacco del cloro con uno strato di 3-4 cm. di acido solforico concentrato. All'inizio di ogni esperienza veniva fatta la necessaria correzione.

Le esperienze sono state condotte alla maniera seguente:

Circa mezzo grammo di prodotto veniva introdotto nella pallina e questa quindi veniva saldata al capillare. Dopo aver fatto il vuoto, si lasciava per 24 ore l'apparecchio in comunicazione con un recipiente contenente anidride fosforica: durante questo tempo si lambivano diverse volte le pareti con una fiamma in modo da scacciare ogni traccia di umidità.

Si lavava quindi ripetute volte con cloro secco e si ritornava di nuovo a fare il vuoto.

* * *

In genere si è trovato che l'equilibrio è molto lento a raggiungersi e che valori costanti di tensione si ottengono solo dopo diversi giorni. Ci siamo assicurati che l'equilibrio veniva realmente raggiunto diminuendo la pressione con l'estrarre piccole quantità di cloro; la pressione riassumeva sempre gli stessi valori dopo circa otto giorni.

Nelle seguenti tabelle sono indicati i valori delle tensioni di scomposizione alle diverse temperature per ciascun sale.

TABELLA 1.

t°	$AgAuCl_4$ p in mm Hg	p calcolata
100°	4,17	—
110°	5,47	—
140°	12,34	12,28
150°	16,10	16,08
162°	22,23	—
180°	36,00	—
194°	63,10	62,68
213°	85,50	87,99

TABELLA 2.

t°	$KAuCl_4$ p in mm Hg	p calcolata
250°	8.90	—
256°	9.12	—
267°	16.70	16,70
281°	23,00	23,98
300°	39,10	—
302°	39,80	41,24
322°	67,60	—

TABELLA 3.

t°	$CsAuCl_4$ p in mm Hg	p calcolata
302°	12,60	—
309°	15,70	15,35
315°	16,62	—
350°	37,90	37,88
360°	45,88	—
390°	91,50	91,44
400°	114,00	—

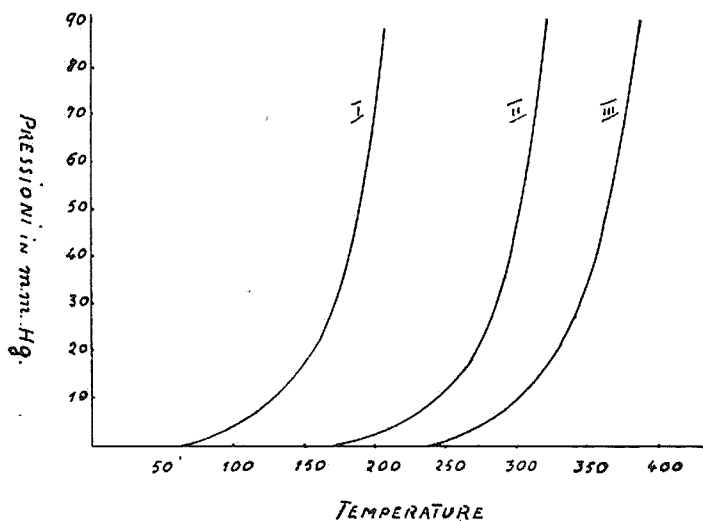



Fig. 1.

I valori riportati nelle tabelle possono esprimersi mediante le equazioni:

$$\lg p = 0{,}01171\ t - 0{,}550 \qquad \text{per } AgAuCl_4$$
$$\lg p = 0{,}01122\ t - 1{,}773 \qquad \text{per } KAuCl_4$$
$$\lg p = 0{,}00956\ t - 1{,}770 \qquad \text{per } CsAuCl_4$$

del tipo $\log p = a + b\ t$

dove a e b sono due coefficienti direttamente ricavabili con due esperienze.

Le tensioni di scomposizione calcolate con queste formule concordano sensibilmente con quelle fornite dall'esperienza come si rileva dai valori riportati.

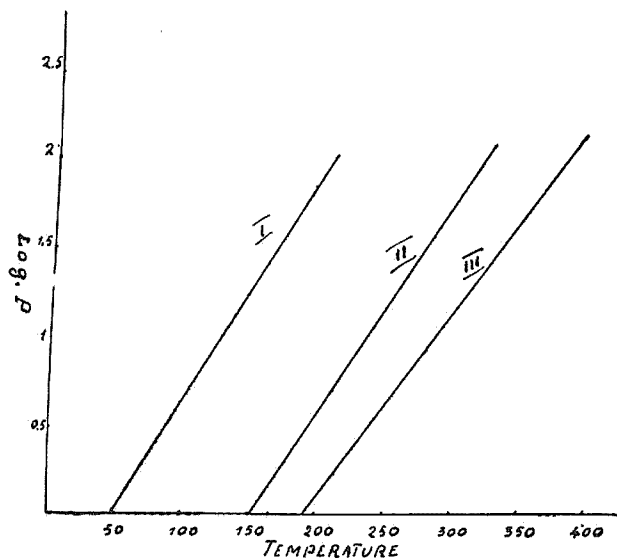



Fig. 2.

Nella fig. 1 sono tracciate le curve temperature-pressioni, e nella fig. 2 sono riportati in ordinate i logaritmi delle pressioni, e in ascisse le temperature corrispondenti.

Applicando la formula approssimata di Nernst:

$$\lg p = -\frac{Q}{4,57\,T} + 1,75\ \lg T + \Sigma c$$

è possibile, conoscendo la tensione corrispondente ad una determinata temperatura, calcolare il valore di Q. essendo 3,1 la costante chimica del cloro (tabella 4).

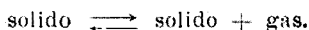
TABELLA 4.

t^0	$AgAuCl_4$ p in mm Hg	Q
140°	12,34	18,170
213°	85.50	19.330
t^0	$KAuCl_4$ p in mm Hg	Q
267°	16,70	23,540
315°	16,62	25,820
390°	91,50	27,100

Con l'equazione di Clapeyron integrata:

$$Q = \frac{1.98}{1000} \cdot \frac{TT_1}{T-T_1} \lg \frac{p}{p_1}$$

non si ottengono risultati soddisfacenti, come del resto è conosciuto per casi analoghi di sistemi monovarianti:

$$\text{solido} \rightleftarrows \text{solido} + \text{gas}.$$

Calcolando con le formule più sopra indicate la temperatura a cui la tensione è uguale a 1 atm. si ottiene:

per	$AgAuCl_4$	294°
»	$KAuCl_4$	414,9°
»	$CsAuCl_4$	486,0°

Il rapporto fra Q (precedentemente ricavato con la formula di Nernst) e la temperatura assoluta a cui la tensione di ciascun cloroaurato diviene uguale ad una atmosfera è:

	$AgAuCl_4$	$KAuCl_4$	$CsAuCl_4$
$\frac{Q}{T} =$	0,033	0,034	0,034

conformemente a quanto si può stabilire con la regola di Matignon ([5]).

* * *

Sulla natura dei solidi che si originano nella demolizione termica dei cloroaurati non è possibile esprimere alcun giudizio.

Si è detto infatti che le tensioni sopra riportate tornano a stabilirsi anche eliminando piccole quantità di cloro; ma se, invece, la quantità di cloro che si sottrae non è piccola, si osserva che la tensione riassume non il valore primitivo, ma uno minore, e precisamente tanto più piccolo quanto maggiore è la quantità di cloro sottratta all'ambiente di reazione.

Questa variabilità della tensione di equilibrio potrebbe essere conciliabile con l'ammissione di una variabilità di composizione del solido,

([5]) Ann. de Chim. et de Phys., [8], 14, 1 (1908).

il che significherebbe che nella demolizione termica dei cloro aurati si formerebbero soluzioni solide.

Dall'insieme dei risultati sperimentali resta peraltro stabilito che in un primo tempo, e precisamente prima che il cloro-aurato incominci a scorificarsi, l'equilibrio corrisponde a quello dei sistemi monovarianti.

Resta pure dimostrato che a ciascuno dei tre cloro aurati spetta una tensione di cloro caratteristica, più bassa nel sale di cesio, più alta in quello di argento. Questo diverso valore è evidentemente in relazione con le forze di affinità che si estrinsecano nella combinazione del cloruro di oro con l'alogenuro alcalino e di argento, e precisamente il sale di cesio apparisce come il complesso più perfetto e quello di argento come il meno perfetto dei tre studiati.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

MAZZETTI C. e DE CARLI F. — **Borati anidri di litio, cadmio, piombo, manganese.**

Guertler è stato il primo [1] a intraprendere uno studio sistematico dei borati metallici anidri.

Egli portò a fusione miscugli di ossidi metallici con anidride borica ed esaminò i prodotti ottenuti. Divise così gli ossidi metallici in tre gruppi:

1. Ossidi di Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl.

Con tutte le miscele contenenti da 0 a 100 di B_2O_3, si hanno fusioni omogenee: i prodotti, per raffreddamento, cristallizzano o danno vetri chiari.

2. Ossidi di Bi, Pb, As, Cu, Ti, Mo, Wo, V.

Tutte queste sostanze danno con B_2O_3 a temperature elevate liquidi limpidi ed omogenei. Però, entro determinati limiti di concentrazione, quando questi liquidi vengono raffreddati, essi si intorbidano e formano masse opache.

Il Guertler interpretò il fenomeno come dovuto a separazione di minutissimi cristalli di composti insolubili allo stato solido in B_2O_3.

[1] Zeit. anorg. Ch., **40**, 225 (1904).

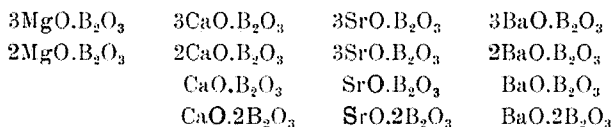
Con un raffreddamento rapido, versando il liquido in strato sottile su una lamina di rame raffreddata con acqua, si può impedire questa separazione ed ottenere vetri limpidi.

3. Ossidi di Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Ce, La, Nd, Pr, Sa, Gd.

Con questi la non miscibilità si comincia a notare anche allo stato liquido nelle masse fuse, le quali si separano in due strati.

I due strati hanno generalmente aspetto diverso: il superiore è sempre vetroso e torbido, l'inferiore è o un vetro chiaro o una massa cristallina.

Successivamente (2) lo stesso autore si è servito dell'analisi termica per stabilire la composizione dei borati di Ca, Sr, Ba, Mg. Potè così dimostrare l'esistenza dei seguenti composti:

$3MgO.B_2O_3$	$3CaO.B_2O_3$	$3SrO.B_2O_3$	$3BaO.B_2O_3$
$2MgO.B_2O_3$	$2CaO.B_2O_3$	$3SrO.B_2O_3$	$2BaO.B_2O_3$
	$CaO.B_2O_3$	$SrO.B_2O_3$	$BaO.B_2O_3$
	$CaO.2B_2O_3$	$SrO.2B_2O_3$	$BaO.2B_2O_3$

Più recentemente Ponomareff (3) ha studiato i borati anidri di sodio, ed ha stabilito l'esistenza di due prodotti contenenti più anidride borica di $Na_2O.2B_2O_3$, il composto più acido prima conosciuto, e cioè $Na_2O.3B_2O_3$ ed $Na_2O.4B_2O_3$.

Noi abbiamo ripreso questo studio e riferiamo i risultati ottenuti nel caso del Li, Cd, Pb, Mn.

Il metodo di indagine adoperato è stato sostanzialmente quello indicato da Tammann per provocare la cristallizzazione di prodotti vetrosi (4).

L'attitudine a cristallizzare di un liquido soprafuso varia con l'entità del sopraraffreddamento. Abbassando la temperatura al disotto del punto di solidificazione, essa prima cresce, passa per un massimo, torna quindi a diminuire e, a una temperatura sufficientemente lontana da quella di solidificazione, finisce per annullarsi. Esiste quindi un intervallo *optimun* di temperatura per provocare la cristallizzazione di una massa vetrosa, ed esso è compreso fra la temperatura di massima velocità lineare e quella di massimo potere spontaneo di cristallizzazione.

Se pertanto in una massa vetrosa si provoca una caduta di temperatura fra limiti entro i quali sia compreso l'intervallo di tendenza

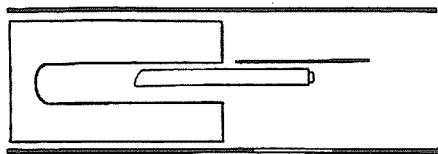
(2) Zeit. anorg. Ch., **40**, 337 (1914). (3) Zeit. anorg. Ch, **89**, 383 (1914).
(4) Zeit. anorg. Ch, **87**, 248 (1914).

massima a cristallizzare, è probabile che si generino dei germi cristallini. Da questi la cristallizzazione della massa procederà verso le zone a temperature più elevate fino ad arrestarsi in corrispondenza della zona che si trova alla temperatura di equilibrio tra massa fusa e cristalli. Determinando queste temperature per vetri di composizione diversa sarà possibile descrivere una curva di fusione i massimi della quale corrisponderanno a composti definiti.

Per la esecuzione delle esperienze ci siamo serviti di un'apparecchio schematicamente indicato nella fig. 1.

Esso è un piccolo forno scaldato elettricamente, costituito da una provetta di magnesia disposta orizzontalmente, intorno alla quale è avvolto del filo di nichel-cromo.

Fig. 1.

Il tubo di magnesia è isolato termicamente con un abbondante strato di farina fossile ed amianto; e il tutto è racchiuso in un involucro di lamiera di rame. Nell'interno, all'altezza dell'imboccatura del forno, si trova un piano di cartone di amianto che serve di sostegno ad una navicella contenente il vetro da sperimentare.

Facendo passare la corrente, e mantenendo la navicella nella posizione indicata dalla figura, si riesce a produrre lungo la massa vetrosa la caduta di temperatura desiderata.

Nelle nostre esperienze la zona più calda era portata a circa 800°. La massa vetrosa era lunga circa 20 cm., e per ogni centimetro si aveva una caduta di temperatura di circa 30°.

Le esperienze venivano così condotte.

Si preparava prima il miscuglio di ossido metallico ed anidride borica, e, dopo averlo finemente polverizzato e rimescolato con molta cura, lo si portava a fusione in un crogiuolo di platino. Raggiunta la fusione, lo si manteneva ancora per un certo tempo allo stato liquido a temperatura elevata (900° circa) onde assicurarsi della perfetta omogeneizzazione della massa.

Il vetro veniva quindi colato in una navicella di platino la quale era introdotta nell'apparecchio descritto. Si faceva in modo che solo una piccola quantità del vetro subisse il rammollimento, e che tutto il resto invece rimanesse esposto a temperature regolarmente decrescenti.

Quando si vedevano comparire nella massa i primi cristallini si misurava con una coppia termoelettrica la temperatura della zona di

contatto tra cristalli e vetro. Questa zona si andava successivamente spostando per il procedere della cristallizzazione, e ogni due ore si ripeteva la misura, e ciò fino a che il fronte cristallino non subiva ulteriori spostamenti. La temperatura ultima che così si leggeva è stata assunta come temperatura di equilibrio tra cristalli e liquido.

La parte cristallizzata veniva analizzata e sottoposta eventualmente all'esame microscopico.

L'anidride borica di cui ci siamo serviti è stata preparata per disidratazione dell'acido borico e ridotta in polvere impalpabile in un piccolo molino a palle.

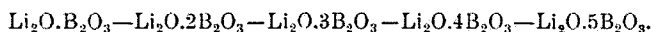
Gli ossidi metallici adoperati erano della casa Merck e avevano tutti un titolo superiore al 99 %.

Borati di litio.

L'ossido di litio è solubile in tutti i rapporti nell'anidride borica. I miscugli ricchi di Li_2O formano belle masse cristalline bianche; quelli ricchi in B_2O_3 costituiscono vetri limpidi, incolori, che generalmente si devetrificano con discreta facilità: il vetro con 95 % di anidride borica si devetrifica ancora in maniera evidente dopo poche ore di riscaldamento.

N.	Li_2O %	B_2O_3 %	t°	Osservazioni
1	32,00	68,00	722	
2	29.68	70,32	760	
3	29,35	70,65	755	
4	27,03	72,97	750	
5	26,00	74.00	720	Masse bianche cristalline.
6	22,00	78,00	680	
7	20,00	80,00	730	
8	18,80	81,30	850	
9	18.20	81,80	925	
10	17.00	83,00	904	
11	15,74	84,26	810	
12	14,80	85,20	655	I primi cristalli sono apparsi dopo circa 30".
13	13,50	86,50	750	L'equilibrio si è raggiunto dopo 5 ore.
14	12,00	88,00	700	
15	10,40	89,60	730	
16	9,00	91,00	620	Massa vetrosa trasparente.
17	7,70	92.30	680	I primi cristalli sono apparsi dopo 3 ore. La temperatura di equilibrio è stata raggiunta dopo 8 ore.
18	7,00	93,00	590	
19	7.00	94,00	520	La velocità di devetrificazione è ancora abbastanza notevole e i cristalli appaiono ben formati ed abbondanti. In media l'equilibrio si raggiunge dopo 12 ore.
20	5,60	94,40	490	

Il diagramma mette in evidenza diversi punti caratteristici che corrispondono ai seguenti composti:

$$Li_2O.B_2O_3—Li_2O.2B_2O_3—Li_2O.3B_2O_3—Li_2O.4B_2O_3—Li_2O.5B_2O_3.$$

Sull'esistenza dei primi due non può esservi dubbio Gli altri tre corrispondono a massimi in un intervallo molto ristretto di concentrazioni, e potrebbe pensarsi che l'accertamento di essi sia al di là dei limiti di esattezza consentiti dal metodo di indagine. Noi dobbiamo però far notare che i valori riportati rappresentano la media di numerose esperienze tutte concordanti, e possono perciò considerarsi esatti. Inoltre è bene tener presente che la composizione dei due borati, $Li_2O.3B_2O_3$ ed $Li_2O.4B_2O_3$, corrisponde a quella dei due borati di sodio trovati da Ponomareff, $Na_2O.3B_2O_3$, $Na_2O.4B_2O_3$.

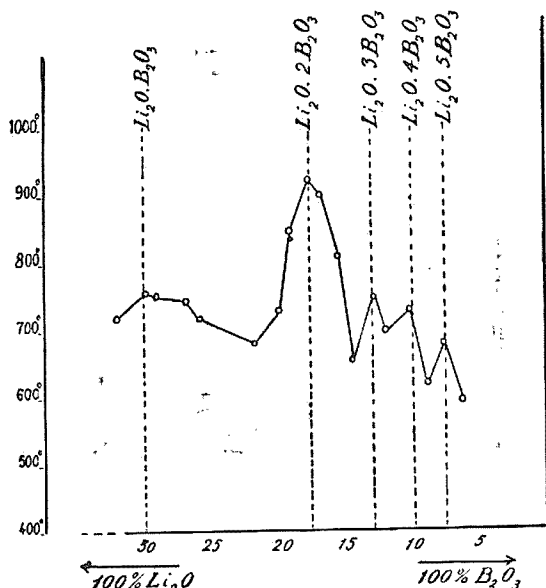



Fig. 2.

Borati di cadmio.

I miscugli ricchi di ossido di cadmio sono masse cristalline omogenee, difficilmente fusibili. Verso il 60 % di CdO diventano vetrose.

Questi vetri sono limpidi, molto omogenei, colorati in giallo. Il colore si attenua col crescere della concentrazione di B_2O_3 fino a scomparire quasi del tutto.

N.	CdO %	B_2O_3 %	t°	Osservazioni
1	77,00	23,00	940	
2	75,00	25,00	905	
3	72,00	28,00	820	
4	70,00	30,00	810	Masse cristalline bianche omogenee.
5	67,70	32,30	750	
6	66,00	34,00	845	
6 bis	64,50	35,50	850	
7	63,25	36,75	810	
8	62,50	37,50	770	
9	59,50	40,50	710	Vetri limpidi, quasi incolori, facilmente devetrificabili. In media l'equilibrio si raggiunge in un paio di ore.
10	57.80	42.20	750	
11	57,00	43,00	810	
12	54.70	45,30	855	
13	51,00	49,00	755	
14	52,00	48,00	—	Massa bianca lattescente.

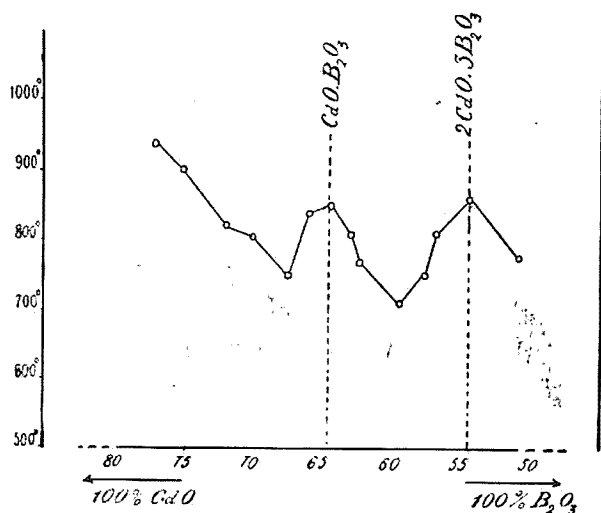



Fig. 3.

La curva di fusione mette nettamente in evidenza la formazione di due composti, uno della formula solita dei metaborati, $CdO.B_2O_3$, e l'altro di formula $2CdO.3B_2O_3$.

Non è stato possibile spingere l'indagine a miscugli con più del 50 % di CdO, a causa dell'aspetto lattiginoso che assumono le masse.

Borati di piombo.

Il litargirio adoperato fondeva a 875°. Il punto di fusione riportato nella letteratura per PbO è di 879°.

Già l'aggiunta di piccole quantità di B_2O_3 al PbO provoca la formazione di masse vetrose rosso-scuro, molto facilmente fusibili. I miscugli contenenti il 15 % di B_2O_3 a 200° sono già rammolliti, ed anche a temperatura ordinaria non presentano una grande rigidità. La devetrificazione di questi miscugli avviene molto lentamente.

Aumentando il contenuto in B_2O_3, si ottengono vetri di un colore sempre più chiaro: dapprima giallo oro e poi giallo paglierino. Questi miscugli si devetrificano abbastanza facilmente e forniscono delle masse ben cristallizzate colorate in giallo chiaro.

I miscugli con quantità di B_2O_3 superiori al 50 % hanno un aspetto lattescente.

N.	PbO %	B_2O_3 %	t°	Osservazioni
1	84,70	15,30	250	Devetrificazione lentissima. I primi cristalli apparvero dopo 72 ore di riscaldamento.
2	81,70	18,30	450	Idem., i primi cristalli dopo 48 ore.
3	75,00	25,00	500	La velocità di cristallizzazione aumenta notevolmente.
4	74,00	26,00	485	
5	68,40	31,60	420	Devetrificazione molto lenta. In media, dopo 10 ore, si raggiunge l'equilibrio.
6	66,97	33,03	360	
7	65,70	34,27	450	
8	62,48	37,52	570	Velocità di devetrificazione molto notevole.
9	62,90	37,10	550	
10	60,15	39,85	520	
11	59,79	40,25	475	
12	58,65	42,45	460	Devetrificazione molto lenta. In media in 12-16 ore si raggiunge l'equilibrio.
13	58,24	41,76	475	
14	56,38	43,62	520	Velocità di devetrificazione molto notevole.
15	54,30	45,70	490	
16	52,20	47,80	530	
17	50,00	50,—	550	
18	49,50	50,50	560	Devetrif. lenta anche nei casi 17-18-19-20.
19	47,10	52,90	480	
20	45,00	55,—	560	
21	46,00	56,—	—	Massa bianca lattescente.

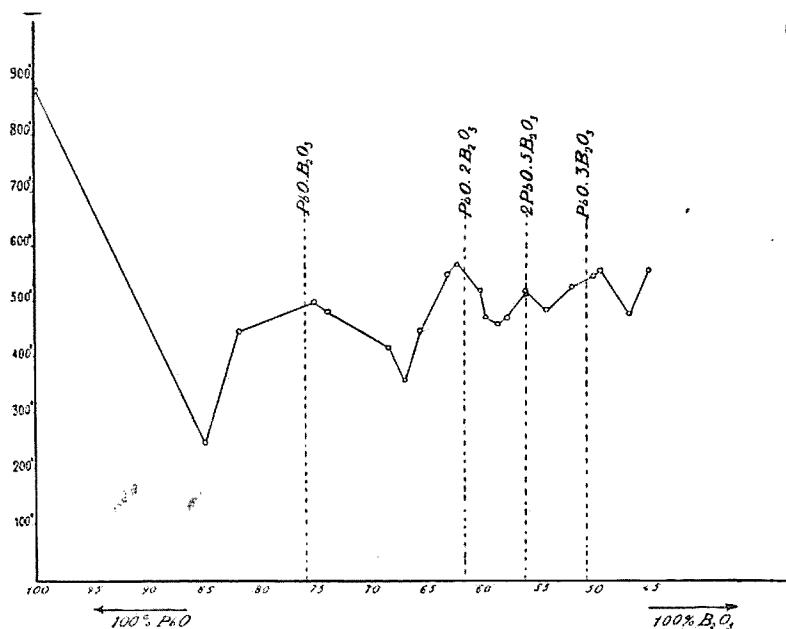



Fig. 4.

Come si vede, compaiono nel diagramma vari massimi dovuti alla formazione di altrettanti composti fra PbO e B_2O_3. I due primi sono molto netti: uno a circa 500° e 76 % di PbO corrispondente ad un borato $PbO.B_2O_3$, e l'altro a 570° e 62 % di PbO corrispondente ad un borato $PbO.2B_2O_3$.

Meno netti, ma egualmente evidenti, sono i due successivi a 520° e 56 % PbO, e a 560 e 51 % PbO: essi mostrano l'esistenza di altri due borati $2PbO.5B_2O_3$ e $PbO.3B_2O_3$.

Dal punto di fusione di quest'ultimo la curva torna ad abbassarsi a 460° per poi tornare a salire; ma i miscugli cominciano ora ad apparire lattescenti e non più adatti a dare risultati utilizzabili col nostro metodo.

Borati di manganese.

L'ossido manganoso forma con anidride borica masse vetrose di aspetto molto bello: esse sono colorate in scuro, quasi nero, e leggermente iridescenti. A partire però dal 20 % di MnO si comincia a notare nella massa fusa una separazione in due strati: il superiore bianco

costituito da anidride borica quasi pura, e l'inferiore di aspetto simile a quello dei miscugli precedenti.

Noi abbiamo arrestato perciò il nostro esame a questa concentrazione.

N.	MnO %	B_2O_3 %	t°	Osservazioni
1	60	40	800	
2	56	44	760	
3	54	46	750	
4	53	47	770	
5	50	50	840	
6	47	53	820	
7	45	55	800	**Masse vetrose omogenee che si devetrificano con discreta facilità.**
8	41	59	850	
9	38	62	900	
10	35	65	940	
11	32	68	910	
12	29	71	860	
13	25	75	920	
14	22	78	870	

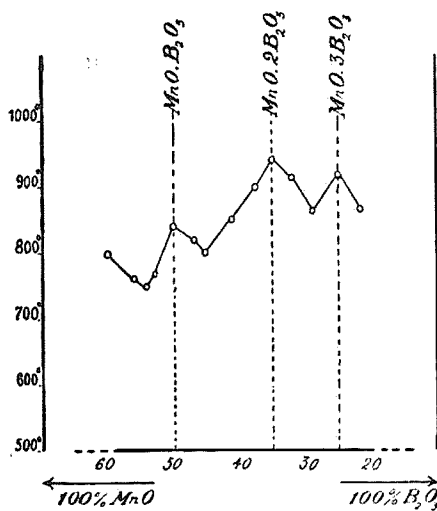
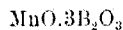
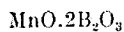
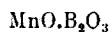



Fig. 5.

Nel diagramma appare netta la separazione di tre differenti composti che rispondono alle formule:

$MnO.B_2O_3$ $MnO.2B_2O_3$ $MnO.3B_2O_3$

* * *

Le indagini che precedono mettono in luce tutta una serie di borati acidi dei quali sono qui riunite le formule:

$PbO.B_2O_3$	$Li_2O.B_2O_3$	$CdO.B_2O_3$	$MnO.B_2O_3$
$PbO.2B_2O_3$	$Li_2O.2B_2O_3$	$CdO.2B_2O_3$	$MnO.2B_2O_3$
$2PbO.5B_2O_3$	$Li_2O.3B_2O_3$		$MnO.3B_2O_3$
$PbO.3B_2O_3$	$Li_2O.4B_2O_3$		
	$Li_2O.5B_2O_3$		

Essi erano prima nella gran maggioranza sconosciuti.

La loro esistenza è stata confermata dall'osservazione microscopica delle masse cristalline nelle quali sono contenuti.

Data la compattezza degli aggregati cristallini che si formano nelle devetrificazioni e la piccolezza dei singoli cristalli, non è stato possibile separare frammenti suscettibili di un esame cristallografico completo, ma ci siamo dovuti accontentare di semplici osservazioni a luce polarizzata su frantumi dei cristalli.

Queste osservazioni ci hanno però molto aiutato nell'interpretazione dei risultati, perchè sono anzitutto servite a garantire che tutti i prodotti ottenuti erano otticamente anisotropi, e hanno costituito un controllo sicuro, specialmente per quei casi nei quali la devetrificazione era stata molto lenta e la zona cristallina separata rappresentava una massa troppo piccola. In tali condizioni la semplice osservazione ad occhio nudo non poteva essere sufficiente per decidere se si trattasse di cristalli o di frammenti vetrosi.

L'aver dimostrato che questi prodotti erano nettamente birifrangenti, è stato perciò molto importante per noi.

Noteremo inoltre che mediante lunghe e pazienti indagini sui preparati a nostra disposizione, siamo riusciti, in molti casi, ad osservare delle belle figure di interferenza la cui natura ci ha dimostrato di avere a che fare con cristalli biassici.

Roma. — Istituto chimico della R. Università.

MAZZETTI C. e DE CARLI F. — **Ammoniacati del perclorato di ammonio.**

Come è noto, il nitrato ed il solfocianato di ammonio entrano in deliquescenza quando vengono mantenuti a temperatura ordinaria in atmosfera di ammoniaca. Si formano liquidi che sono stati più volte oggetto di indagine.

Kuriloff [1], nel caso del nitrato, ha accertato la formazione di un triammoniacato, e Bradley e Alexander [2] nel caso del solfocianato hanno messo in evidenza la formazione di tutta una serie di composti di addizione: con una, con tre, con sei, con sette, con otto molecole di ammoniaca per una di solfocianato.

Ammoniacati di sali di ammonio sono stati recentemente individuati da Kendall e Davidson [3] anche nel caso del cloruro, del bromuro, del ioduro; e precisamente è stata stabilita l'esistenza di un triammoniacato per i primi due, e di un tri- e un tetra-ammoniacato per il terzo.

Bradley e Alexander, i quali hanno dato un elenco di sostanze deliquescenti in atmosfera di ammoniaca, hanno indicato tra i sali d'ammonio solo i due ricordati: nitrato e solfocianato.

Noi abbiamo potuto osservare che in maniera analoga si comportano altri sali, come il perclorato, il persolfato, il benzensolfonato. Nel caso del perclorato, la soluzione satura a temperatura ambiente (10°) contiene 72,5 % di sale, e nel caso del benzensolfonato 84,38. Col persolfato si ha invece un liquido lattescente.

Abbiamo voluto pertanto studiare i liquidi ammoniacali che si formano, e riferiamo in questa nota le ricerche eseguite sui miscugli di ammoniaca e perclorato di ammonio.

Il perclorato di cui ci siamo serviti è stato ottenuto da quello commerciale ricristallizzandolo dall'ammoniaca.

L'ammoniaca impiegata è stata per lo più quella sintetica.

Quando si è dovuto prepararla dalla soluzione acquosa del commercio, si è distillata questa in presenza di permanganato [4].

Per la preparazione dei miscugli di composizione determinata ci

(1) Zeit. phys. Ch., **25**, 107 (1888). (2) J. Am. Ch. Soc., **34**, 15 (1912)
(3) J. Am. Ch. Soc., **42**, 1141 (1920). (4) Zeit. anorg. Ch., **110**, 125.

siamo serviti di un apparecchio, che è sostanzialmente quello descritto dal Baume ([5]) per lo studio di sistemi binari costituiti da due sostanze gassose o da una gassosa e una liquida.

L'apparecchio adoperato risultava di tre parti. La prima era formata da una fiala e serviva da serbatoio per l'ammoniaca liquida: prima di cominciare l'esperienza, si riempiva questo serbatoio tenendolo a bassa temperatura in un bagno di anidride carbonica ed alcool e facendovi arrivare l'ammoniaca gassosa.

La seconda parte consisteva in un pallone esattamente tarato e mantenuto a 0° nel ghiaccio fondente.

Questo pallone comunicava con la terza parte dell'apparecchio costituita dal tubo laboratorio, dove veniva preparato il miscuglio e venivano eseguite le misure.

Dall'apertura superiore del tubo passava un termometro a pentano fissato con un buon tappo di gomma. Nell'interno del tubo si trovava l'agitatore in filo di platino e portante un anello di ferro. L'agitatore era mosso dall'esterno mediante una elettrocalamita.

L'apparecchio era munito di manometri i quali permettevano di conoscere la pressione gassosa dell'ammoniaca nelle diverse parti.

Operando opportunamente l'apparecchio consente di condensare nel tubo laboratorio il gas contenuto nel pallone. Conoscendo il volume del pallone e la pressione del gas, è possibile calcolare il peso di questo. Dal numero di palloni di gas condensati, si risale così agevolmente al peso di ammoniaca aggiunta a un peso noto di perclorato introdotto inizialmente nel tubo.

Le congiunzioni tra le diverse parti erano fatte con raccordi bene smerigliati e ricoperti con valvola a mercurio.

Per lavorare a pressioni gassose più elevate di un'atmosfera si può sostituire al tubo laboratorio portante i raccordi a smeriglio, un tubo di vetro resistente con tappo di acciaio a tenuta perfetta, e collegarlo al resto dell'apparecchio, mediante tubo di gomma da pompa.

Le temperature sono state misurate con un termometro a pentano e un termometro a resistenza elettrica. Il termometro a pentano era diviso in quinti di grado, quello a resistenza elettrica ha una scala che permette di leggere agevolmente $^1/_{50}$ di grado ([6]). Entrambi i termo-

([5]) Journal de Chimie Physique, 217-281 (1914). ([6]) L'apparecchio è stato acquistato con mezzi messi a disposizione di questo Istituto dal prof. Cesare Serono, Presidente dell'Istituto Nazionale Medico-Farmacologico. Mi è grato rinnovargli in pubblico le più vive grazie.

N. Parravano.

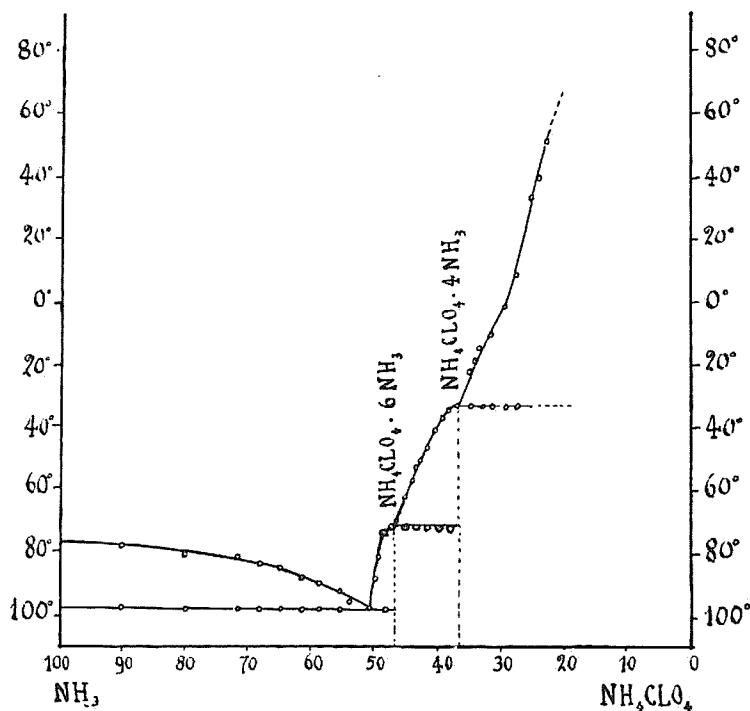
metri sono stati tarati misurando le temperature di fusione del mercurio —38°,9, cloroformio —63°,5, toluolo —95°,16.

Come bagno refrigerante ci siamo serviti di miscugli di anidride carbonica e alcool, di aria liquida.

I risultati delle esperienze sono riprodotti nella tabella seguente:

N.	Ammoniaca %	Perclorato d'ammonio %	Inizio della solidificazione	Fine della solidific.
1	90,10	9,90	—77°	—
2	80,59	19,41	—80.6	—
3	75,31	24.69	—78,8	—
4	72,17	27,83	—81,6	—96°
5	68,00	32,00	—84,6	—97
6	64,88	35,12	—85,4	—94
7	61,83	38,17	—88.2	—94,6
8	59,27	40,73	—88,5	—97
9	57.80	42,20	—89	—95
10	55.71	44,29	—91,4	—96.5
11	53,71	46,79	—95.6	—96.2
12	51,00	49,00	—96,5	—96,5
13	50,00	50,00	—88	—97,5
14	49,50	50 50	—81.4	—96,5
15	48,69	51,31	—74	—99,5
16	47,60	52.40	—73	—96,5
17	46.70	53,30	—71	—
18	45,19	54,81	—63,4	—
19	45,06	54,94	—62,5	—73
20	45,00	55,00	—63	—
21	43,72	56,28	—57.6	—72
22	43.21	56 79	—52,2	—73,4
23	42,75	57,25	—50,6	—
24	42 46	57,54	—51	—
25	42,16	57,84	—46,4	—
26	40,14	59,86	—41.2	—
27	39.03	60,97	—36,5	—
28	38.50	61,50	—34,2	—
29	37,50	62,50	—34	—34
30	35,50	64 50	—22	—33
31	34,50	65,50	—19	—31
32	34,00	66.00	—15	—34
33	32,00	68,00	—10	—32
34	31,00	69,00	—6	—34
35	29,00	71,00	—0,5	—34
36	27.57	72,43	+9	—
		Esperienze sotto pressione		
37	25,0	75,0	+32 ca.	—
38	23,5	76,5	+40 ca.	—
39	22,5	77.5	+52 ca.	—
40	21,3	88,7	+140 ca.	—

Abbiamo anzitutto misurato il punto di fusione dell'ammoniaca. In buon accordo con quello del Baume, $-76^{\circ},5$, riportato nelle tabelle di Landolt, lo trovammo a $-76^{\circ},2$.

Il punto di fusione dell'ammoniaca viene abbassato dall'aggiunta di perclorato, e sulle curve di raffreddamento compare un arresto eutettico a -97°. Questo eutettico contiene il 51 % di ammoniaca.

Dopo l'eutettico la curva di fusione torna a salire, e piccole variazioni di composizione producono forti variazioni nella temperatura iniziale di solidificazione, tanto che il miscuglio a 49,5 % di ammoniaca fonde a $-81^{\circ},5$.

Al 46,5 % di ammoniaca la curva di fusione presenta un flesso, e in corrispondenza di esso cessa l'arresto eutettico a -97° e comincia l'altro a -72°. Il flesso perciò corrisponde alla formazione di un esammoniacato $NH_4ClO_4.6NH_3$ (46,47 % di ammoniaca).

Col crescere di contenuto del perclorato la temperatura di fusione continua a salire regolarmente, e ciò fino a circa 36,5 % di ammoniaca.

Qui si ripetono i fenomeni osservati in corrispondenza del miscuglio al 46.5 % di ammoniaca, per modo che deve ritenersi che qui prenda origine un tetrammoniacato, $NH_4ClO_4.4NH_3$ che contiene il ?6,65 % d'ammoniaca e che fonde inalterato a —34°.

L'aggiunta di perclorato innalza di nuovo le temperature di fusione fino a che, alla concentrazione del 72,42 % di sale, si raggiunge la concentrazione della soluzione satura a +10°.

Questa soluzione ha una tensione di ammoniaca solo di qualche centimetro inferiore a quella atmosferica; essa rappresenta perciò la soluzione limite che può essere studiata nell'apparecchio sopra descritto.

Per lo studio di miscugli con percentuale più elevata di perclorato adattammo pertanto al nostro apparecchio il tubo laboratorio di cui si è parlato avanti e che permette di sperimentare sotto pressione, ma non avemmo buoni risultati, perchè per ottenere la dissoluzione del perclorato era necessario scaldare troppo il tubo. A questo modo la pressione dell'ammoniaca si elevava di troppo e una certa quantità di gas finiva per sfuggire dai raccordi di gomma, rendendo incerta la composizione del miscuglio.

Abbiamo allora preparato alcuni miscugli in piccole fiale di vetro a pareti molto resistenti, le quali venivano saldate alla lampada.

Queste fiale venivano portate a 100-150° e tenute in agitazione; si arrivò così ad ottenere agevolmente liquidi limpidi per completa dissoluzione del sale impiegato.

Diventata la soluzione limpida, la fiala veniva legata al bulbo di un termometro e il tutto introdotto in una grossa provetta di vetro, ben tappata. Si è riuscito così a realizzare una discesa della temperatura molto lenta, la quale ha permesso di osservare con sufficiente precisione la temperatura alla quale cominciano a separarsi i primi cristalli.

I valori ottenuti a questo modo per i diversi miscugli studiati non possono naturalmente avere una grande precisione; ad ogni modo essi si raccordano bene con gli altri e, come si rileva dal diagramma, essi sono molto utili per stabilire che nel campo delle soluzioni molto concentrate non compaiono solidi diversi da NH_4ClO_4.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

MAZZETTI C. e DE CARLI F. — Prodotti di addizione dell'anidride solforosa col benzolo.

L'anidride solforosa liquida ha la proprietà di sciogliere gli idrocarburi aromatici e quelli ciclici non saturi. Su questa proprietà Edeleanu ha basato un processo di raffinazione degli olii minerali (1) e un metodo di determinazione di detti idrocarburi negli olii stessi (2).

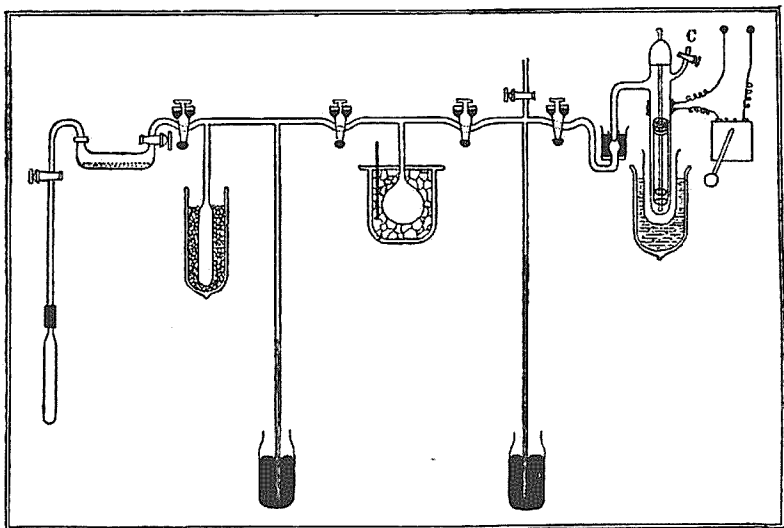



Fig. 1.

Abbiamo voluto pertanto indagare se questa azione solvente della anidride solforosa sia accompagnata dalla formazione di prodotti d'addizione con l'idrocarburo, e in questa nota riferiamo appunto i risultati dello studio del sistema anidride solforosa-benzolo.

L'apparecchio adoperato per le esperienze è stato lo stesso descritto nella nota precedente sugli ammoniacati del perclorato di ammonio, ed è riprodotto nella fig. 1.

Il rubinetto c nel tubo laboratorio serve a introdurre l'idrocarburo ed è a perfetta tenuta.

(1) *Engler-Höfer, Erdöl*, 3, 496 (1911). (2) Ch. C. B., I, 1785 (1914).

Il benzolo impiegato era un prodotto Merck ridistillato due volte e fondeva a 5,6°.

L'anidride solforosa è stata preparata da rame e acido solforico, e convenientemente purificata e seccata. Essa fondeva a —72°,5.

I risultati delle esperienze sono riportati nella tabella e riuniti nel diagramma della fig. 2.

N.	C_6H_6 %	SO_2 %	Inizio cristallizzazione	Fine cristallizzazione
1	87,64	12,36	0°	—
2	87,00	13,00	— 0,3	—
3	86.82	13,18	— 0,5	—
4	80,64	19,36	— 4	—34°
5	76,93	23,07	— 9	—
6	76,34	23,66	- 9,5	—
7	73,26	26,74	—13	—
8	69,00	31,00	—17,5 ca.	—30
9	64,80	35 20	—18,5	—30
10	62,52	37,48	—22,4	—
11	57,44	42,56	—29	—
12	57,03	42,97	—23	—32
13	56,97	43 03	—24	—32
14	55,04	44,96	—18	—
15	53,20	46,80	—15	—
16	51,95	48,05	—18	—49
17	47,93	52.07	—25	—52
18	45,00	55,00	—30	—55
19	42,91	57,09	—38	—52
20	41.31	58,69	— 45	—55
21	39,83	60.17	—52	—
22	38,02	61,98	—44	—52
23	36 31	63,69	—40	—
24	33,27	66.73	—43	—64
25	33,14	66,86	—42	—61
26	31.68	68,32	—47	—62
27	31,02	68,98	—48	—62
28	30,19	69,81	—58	—
29	29,94	70.06	—59	—64
30	29,08	70,92	—56,5	—
31	28,24	71,76	—54	—
32	27,02	72,98	—52,3	—70
33	25.22	74,78	—54	—74
34	23.40	76,60	—54,8	—74
35	19,91	79,09	—59	—
36	16,68	83.32	—64	—76
37	15,00	85,00	—68	—
38	13,20	86,80	—73	—79
39	11.75	88.25	—76,5	—78.4
40	10,87	89,13	—77,5	—78,5
41	10,12	89,88	—77,7	—79
42	8,36	91,64	—75	—78
43	7,06	92,94	—75,5	—79
44	5.12	94,88	—73	—80

I punti di inizio della cristallizzazione, quali si deducono dalle curve di raffreddamento, sono stati sempre controllati con la osservazione della comparsa dei primi cristallini nella massa liquida. Gli arresti eutettici sono risultati sempre nettissimi.

Il diagramma presenta tre punti di massimo: a —15° e a 54,5 % di benzolo; a —40° e a 37,5 % di benzolo, e a —52° e a 28,5 % d'idro-

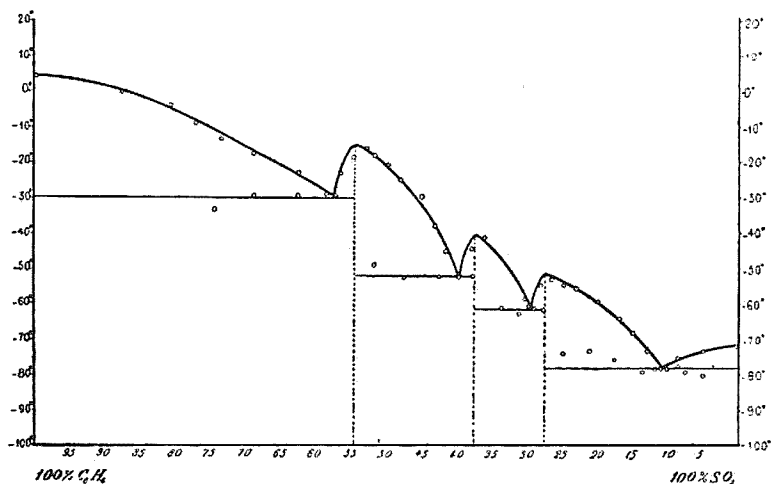



Fig. 2.

carburo. Il primo, compreso fra due eutettici, a —30° e a —52°, corrisponde a un composto $C_6H_6.SO_2$ con 54,91 % di benzolo; il secondo, compreso fra l'eutettico a —52° e un altro a —62°, corrisponde ad un prodotto di addizione con due molecole di anidride solforosa, $C_6H_6.2SO_2$, che contiene 37,86 % di benzolo; il terzo infine è pure esso compreso fra due eutettici nettamente definiti, a —62° e a —78°, e corrisponde ad un composto $C_6H_6.3SO_2$ con 28,88 % di benzolo.

Per il suo comportamento, il benzolo non viene di solito considerato come un composto non saturo; esso può tuttavia sommare, oltre idrogeno e alogeni, sostanze di natura salina, come cloruro e bromuro di alluminio, cloruro di antimonio, cianuro di nichel ed ammoniaca [3].

Le presenti ricerche dimostrano che pure l'anidride solforosa si può unire al benzolo per formare tre prodotti di addizione stabili a temperature basse.

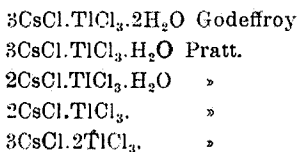
Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

[3] Beilsteins Handbuch Org. Ch., 4. ed., 5, 196.

MALQUORI G. — Cloruri doppi di cesio e tallio (trivalente).

Gli alogenuri doppi del tallio trivalente con i metalli alcalini sono stati studiati da Godeffroy [1], Villm [2], Nicklés [3], Rammelsberg [4], Neumann [5] ed in modo particolare da Pratt [6] e da R. J. Meyer [7]. Malgrado queste ricerche, le conoscenze sull'argomento, sono spesso contradittorie; inoltre non si conoscono bene le condizioni in cui questi sali doppi si originano, nè sono delimitati i campi di esistenza di ciascuno di essi, per modo che molte delle formule proposte, ricavate dal solo risultato dell'analisi debbono riferirsi a miscugli più che a composti definiti.

I cloruri doppi di tallio e cesio citati nella letteratura sono i seguenti:

$3CsCl.TlCl_3.2H_2O$ Godeffroy
$3CsCl.TlCl_3.H_2O$ Pratt.
$2CsCl.TlCl_3.H_2O$ »
$2CsCl.TlCl_3.$ »
$3CsCl.2TlCl_3.$ »

Questi sali doppi appartengono ai tipi TlX_33RX; TlX_32RX e $2TlX_3 3RX$ dove R è il metallo alcalino e X l'alogeno, manca il tipo TlX_3RX che invece si riscontra nelle combinazioni del genere dei bromuri e degli ioduri.

* * *

In questa nota prendo in esame il sistema a tre componenti $TlCl_3$-$CsCl$-H_2O a 15°.

Per preparare il cloruro tallico mi sono servito del cloruro talloso ottenuto dal solfuro ricavato da tallio metallico di Kalhbaum. Il cloruro talloso è stato sospeso in acqua e clorurato a 70°; la soluzione di cloruro tallico ottenuta è stata svaporata in corrente di cloro a 60-70° fino a che per raffreddamento con ghiaccio non ha lasciato deporre

(1) Z. Oesterr. Apoth., 9 (1886). (2) Bull. Soc. Chim. (2), 2, 89 (1864). (3) Compt. Rend., 58, 537 (1864). (4) Ber., 3, 276, 360 (1870). (5) Ann., 244, 329 (1888). (6) Z. anorg. Chem., 9, 20 (1895). (7) Z. anorg. Chem., 24, 321 (1900).

in bei cristalli prismatici il tetraidrato $TlCl_3 4H_2O$. Di questo sale ho determinato la solubilità a 15° ed ho trovato gr. 65,17 di $TlCl_3$ in 100 gr. di soluzione.

Il cloruro di cesio era un prodotto Kalhbaum.

Le esperienze sono state eseguite partendo dal composto 3-2 che si ottiene facendo reagire cloruro di cesio con forte eccesso di cloruro tallico. Con detto sale ho preparato due serie di piccole bottiglie contenenti ciascuna oltre a 2 gr. del composto, 50 cc. di acqua distillata e, nella prima serie quantità crescenti di cloruro tallico fino a che, ad equilibrio raggiunto, non ne fosse presente una certa quantità nel corpo di fondo, nella seconda serie quantità crescenti di cloruro di cesio fino ad averne anche in questo caso un eccesso nel corpo di fondo.

Queste bottiglie sono state agitate in termostato a 15° fino a raggiungimento dell'equilibrio. È stata quindi determinata la composizione della soluzione e del resto. Per l'identificazione dei singoli composti si è adoperato il metodo dei resti di Schreinemakers.

L'analisi è assai delicata dato l'elevato peso atomico del tallio rispetto a quello degli altri componenti. Ho ottenuto buoni risultati determinando il tallio come ossido secondo Meyer ([8]). Il cesio è stato determinato come cloruro, e il cloro totale volumetricamente previa eliminazione del tallio.

Nella tabella N. 1 e nella fig. 1 sono riportati i risultati ottenuti. Nella figura sono indicate le linee di coniugazione che uniscono i punti che rappresentano la composizione delle soluzioni con quelli che rappresentano la composizione dei resti. Queste rette con il loro punto di incontro individuano la composizione del corpo di fondo.

([8]) Loc. cit.

Tabella N. 1. — (Isoterma a 15°).

N.	Soluzione $TlCl_3$ % gr.	Soluzione $CsCl$ % gr.	Soluzione H_2O % gr.	Resto $TlCl_3$ % gr.	Resto $CsCl$ % gr.	Resto H_2O % gr.	
1	65,170	—	34,830	—	—	—	$TlCl_34H_2O$
2	65,178	—	34,822	71,370	10,359	18,271	$TlCl_34H_2O$+
3	65,181	—	34,819	—	—	—	$2TlCl_33CsCl$
4	61,180	—	38,820	—	—	—	2TlCl3CsCl
5	54.913	—	45,087	55,821	33,810	10.369	» »
6	50,127	—	49,873	—	—	—	» »
7	46,781	—	53,219	—	—	—	» »
8	40.970	—	59,030	49,120	22,770	28,110	» »
9	33,280	—	66,720	47,280	28,511	24,209	» »
10	31.705	—	68,295	—	—	—	» »
11	23,813	—	76,187	—	—	—	» »
12	16,481	—	83.519	46,581	33,013	20,406	» »
13	10,210	—	89,790	—	—	—	» »
14	6.573	0,021	93,406	—	—	—	» »
15	1,451	1,123	97,426	42,100	33,120	24,780	» »
16	0,739	2,371	96.900	—	—	—	» »
17	0,017	3,201	96,782	—	—	—	» »
18	—	3.272	96,728	—	—	—	$2TlCl_33CsCl$+
19	—	3,275	96.725	32,270	35,710	32,020	$2TlCl_32CsCl2H_2O$
20	—	3.278	96,722	—	—	—	» »
21	—	3.272	96,718	30,980	38,190	30,830	$TlCl_32CsCl2H_2O$
22	—	8,313	91,687	—	—	—	» »
23	—	12,450	87,550	—	—	—	» »
24	-	15,781	84,219	32.571	43,313	25,116	» »
25	—	20.020	79,980	—	—	—	» »
26	—	22 781	77,219	34,800	45,160	90,040	» »
27	—	26,572	73,428	—	—	—	» »
28	—	26.930	73,070	30,080	43.670	26.250	» »
29	—	27,173	72,827	—	—	—	$TlCl_32CsCl2H_2O$+
30	—	27,201	72.799	—	—	—	$TlCl_33CsClH_2O$
31	—	27,197	72,803	28,021	46,127	25,852	» »
32	—	27,689	72,311	29,157	53,831	17,012	$TlCl_33CsClH_2O$
33	—	30,010	69.990	—	—	—	» »
34	—	32,721	67,279	21,981	50,101	28,018	» »
35	—	36.000	64,000	26,595	54,383	19,022	» »
36	—	39,913	60.087	—	—	—	» »
37	—	42,100	57,900	—	—	—	» »
38	—	45,126	54,874	27,315	56,281	16.404	» »
39	—	45,201	54,799	—	—	—	$TlCl_33ClCsH_2O$+
40	—	45,227	54,773	25,810	58,257	15,033	$TlCl_33CsCl$
41	—	45,910	54,090	22,150	59,120	18,230	$TlCl_33CsCl$
42	—	50,000	50.000	24,212	61,571	14,217	» »
43	—	53,013	46,987	—	—	—	» »
44	—	58,170	41,830	25,630	63,110	11.260	» »
45	—	63,981	36.019	19.409	64,510	16,081	» »
46	—	64,713	35.287	15.210	70,330	14,460	$TlCl_33CsCl$+CsCl
47	—	64,750	35,250	—	—	—	CsCl

Dai risultati ottenuti si ricava che a 15° esistono solamente i seguenti cloruri doppi di cesio e tallio (trivalente).

2-3	$2TlCl_3.3CsCl$
1-2-2	$TlCl_3.2CsCl.2H_2O$
1-3-1	$TlCl_3.3CsClH_2O$
1-3	$TlCl_3.3CsCl$

Composti a contenuto maggiore di cloruro tallico non si formano. Può forse questo mettersi in relazione con la poca tendenza che $TlCl_3$

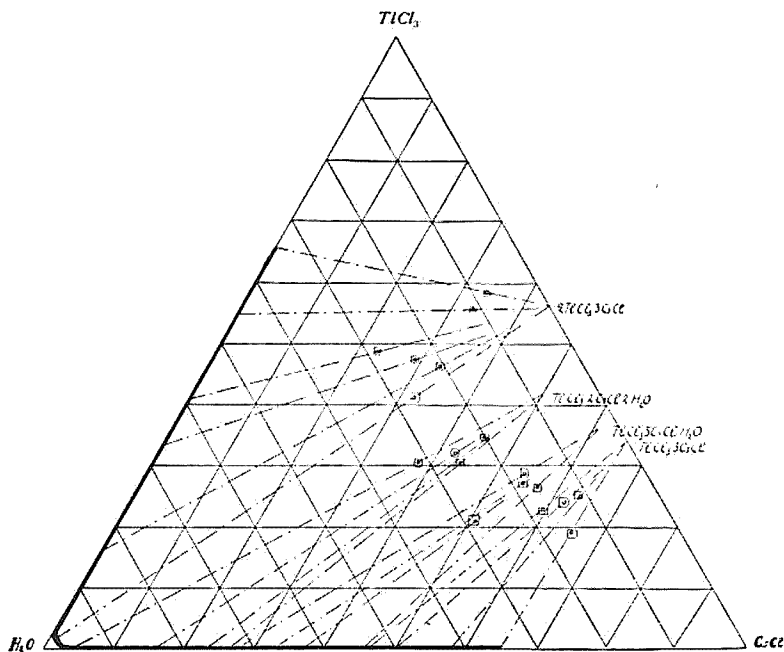



Fig. 1.

possiede a entrare in reazione in forme polimere come invece si verifica di frequente nel caso di alogenuri di altri elementi trivalenti come l'arsenico, l'antimonio, il bismuto, ($Rb_7Sb_3Cl_{16}$; $Rb_7Bi_3Cl_{16}$ ecc.).

Questi sali si presentano in masse bianche cristalline voluminose; il primo di essi, il $2TlCl_3.3CsCl$ è stabile con la soluzione satura di cloruro tallico e con la soluzione di cloruro di cesio che ne contiene fino al 3,27 %. Con soluzioni di concentrazione superiore si trasforma nel composto $2TlCl_3.3CsCl.2H_2O$ il quale è stabile con la soluzione che

contiene dal 3,27 al 27,19 % di cloruro di cesio. Con soluzioni dal 27,19 fino al 45,21 % esiste il composto $TlCl_3.3CsCl.H_2O$; per concentrazioni superiori di cloruro di cesio esiste il sale $TlCl_3.3CsCl$.

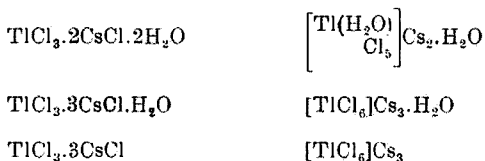
Contrariamente a quanto trovasi nella letteratura solo il sale $2TlCl_3.3CsCl$ è solubile e la sua solubilità diminuisce fortemente per aggiunta di cloruro tallico; gli altri composti sono invece insolubili e l'acqua li scinde rapidamente formando $2TlCl_3.3CsCl$.

L'insolubilità di questi sali doppi può rendere possibile il loro impiego nella determinazione analitica del tallio. In questo senso Doucloux ([2]) ha recentemente utilizzato la formazione di tali sali per riconoscere il tallio per via microchimica.

A questi sali possono attribuirsi le formule seguenti:

$TlCl_3.2CsCl.2H_2O$ $\left[Tl\begin{matrix}(H_2O)\\ Cl_5\end{matrix}\right]Cs_2.H_2O$

$TlCl_3.3CsCl.H_2O$ $[TlCl_6]Cs_3.H_2O$

$TlCl_3.3CsCl$ $[TlCl_6]Cs_3$

La formula del primo sale trova anche la sua giustificazione nel fatto che esso perde facilmente una molecola di acqua col riscaldamento o anche solo per essicamento nel vuoto su anidride fosforica, mentre abbandona l'altra soltanto con la contemporanea demolizione del composto.

Anche il sale $TlCl_3 3CsCl H_2O$ perde facilmente la sua molecola di acqua trasformandosi nel prodotto anidro $TlCl_3 3CsCl$.

È difficile invece indicare una formula soddisfacente per il sale $2TlCl_3 3CsCl$.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

([2]) Mikrochemie, **2**, 108 (1924).

MALQUORI G. — **Comportamento termico delle pozzolane, e loro reagibilità allo stato solido con alcuni ossidi e carbonati alcalino terrosi.**

Per le pozzolane naturali, come per gli altri materiali pozzolanici (trass, terra di Santorino ecc.) l'analisi chimica ed il comportamento verso i differenti reattivi non permettono di trarre deduzioni soddisfacenti sia sul valore del loro impiego tecnico, sia, ed in modo particolare, sulla loro costituzione. È questo un argomento ancora poco conosciuto e sul quale i pareri dei diversi Autori sono discordi, pur essendo esso di grande importanza per una più completa interpretazione dei fenomeni di presa delle malte.

Le recenti ricerche sulla costituzione del caolino, per le conclusioni che ne vennero tratte, interessano da vicino la chimica delle pozzolane data l'analogia che questi materiali presentano con le argille.

Con lo studio del comportamento termico della caolinite a mezzo di curve di riscaldamento, Le Chatelier (1) per primo notò l'esistenza di due punti critici principali: uno intorno 550° l'altro fra 900° e 1060° e corrispondenti, il primo ad un ritardo, il secondo ad un'accelerazione nella velocità di salita della temperatura.

Diverse sono state le interpetrazioni circa le eventuali trasformazioni della caolinite in corrispondenza dei due punti caratteristici osservati: Knote (2) suppose che due molecole di caolino si decompongono per formare una molecola di «sillimanite» ($Al_2O_3SiO_2$) ed una di $Al_2O_33SiO_2$, Samoiloff (3) ammise la formazione di uno stato speciale di «allofane»; Vernadsky (4) attribuì la trasformazione a 500°, che è accompagnata da eliminazione di acqua, a formazione di «leverrierite» $Al_2O_32SiO_2$ e l'effetto esotermico fra 950° 1060° ad una polimerizzazione di questo prodotto.

Si deve a J. W. Mellor (5) l'interpretazione oggi più diffusa dei due punti critici che si osservano sulla curva di riscaldamento della caolinite, interpretazione che è stata confermata da una estesa ricerca da parte di Tammann e Pape (6).

(1) Bull. Soc. Min., **10**, 207 (1887); Compt. Rend.. **110**, 1199 (1890). (2) Sprechsaal, **44**, 512 (1911). (3) Trans. Ceram. Soc., **23**, 338 (1924). (4) Revue des Materiaux de Construction et de Travaux publics. fasc. 180, 203 (1924). (5) Trans. Ceram. Soc., **23**, 322 (1924) e precedenti. (6) Z. anorg. Chem., **127**, 45 (1923).

Secondo Mellor, l'arresto intorno a 550° è dovuto alla disidratazione della caolinite. Non esisterebbe pertanto una temperatura fissa alla quale l'acqua si evolve, ma bensì una differente velocità di disidratazione che diventa sensibile all'esperienza alla temperatura indicata: l'eliminazione dell'acqua è accompagnata dalla scissione della caolinite in silice e allumina libere. Il secondo punto, cioè l'accellerazione nella velocità di salita della temperatura fra 950° e 1060°, sarebbe dovuto ad una trasformazione di stato dell'allumina.

Questa ipotesi è appoggiata dalle seguenti esperienze:

1. con il riscaldamento a 550° l'allumina del caolino diviene più facilmente solubile negli acidi diluiti;

2. riscaldando l'allumina preparata artificialmente, fra 850° e 1060° essa diviene insolubile in acidi diluiti, e lo stesso si osserva per l'allumina derivante dal caolino riscaldato alla stessa temperatura;

3. l'allumina fra 850° e 1060° subisce una trasformazione con sviluppo di calore, e il caolino a 950° sviluppa calore in quantità proporzionale al suo contenuto in allumina;

4. la trasformazione è accompagnata da un'aumento di densità la stessa cosa si riscontra per il caolino;

5. l'allumina abbassa notevolmente la temperatura di dissociazione dei carbonati alcalino terrosi (specie di quello di bario), e il caolino abbassa pure questa temperatura nella stessa misura;

6. l'esame Röntgenspettrografico ha messo infine in evidenza la decomposizione in ossidi liberi operata dal calore.

Ho creduto opportuno insistere sulla teoria della scissione del caolino perchè la conoscenza dei fenomeni che avvengono durante la cottura delle argille può spiegare la costituzione delle pozzolane artificiali, il comportamento delle quali è bene mettere in relazione con quello delle naturali per ricavarne analogie utili all'interpretazione delle esperienze che verranno descritte.

Le pozzolane artificiali, che non presentano più oggi alcun interesse pratico, si ottenevano secondo Vicat, al quale si debbono le notizie più estese sull'argomento, cuocendo al disotto di 700° delle argille refrattarie (le più pure). L'argilla che ha subito questo trattamento acquista proprietà pozzolaniche, cioè può far presa con la calce. Egli notò inoltre, e ciò ha molto interesse, che, mentre prima della cottura le argille non venivano quasi attaccate dagli acidi diluiti, dopo la cottura lo erano molto più facilmente. Esse perdevano questa caratteristica soltanto se scaldate al bianco. Già Vicat accennava quindi a quanto è stato riscontrato con le recenti esperienze.

Ammettendo ora con Mellor che l'argilla cotta intorno a 700° sia scissa in silice e allumina libere, e a queste due sostanze che deve attribuirsi la proprietà di combinarsi con la calce. Perciò alla silice ed alla allumina libere si deve la presa delle pozzolane artificiali.

Questo può mettersi in relazione con il fatto che l'allumina si combina assai rapidamente con un eccesso di calce a formare l'alluminato tetracalcico-idrato. Giorgis e Gallo ([7]) hanno inoltre mostrato che l'allumina è il primo dei costituenti attivi della pozzolana a entrare in combinazione con la calce.

Per le pozzolane naturali i pareri sulla loro costituzione sono molto discordi. Dalla memoria di Giorgis e Alvisi « pozzolane naturali ed artificiali » ([8]) si ricava che parecchi Autori come Girard, Montaut, Fuchs e lo stesso Vicat hanno ammesso essere dovuto alla presenza di silice e allumina libere il potere di combinarsi con la calce; mentre altri come il Rivot sostengono che le pozzolane sono costituite da miscugli complessi di silicati e che ad essi deve attribuirsi la presa della malta.

* * *

Queste ricerche si riferiscono al comportamento termico delle pozzolane quale si deduce dalle curve di riscaldamento, e alla reagibilità allo stato solido fra miscele di pozzolana e rispettivamente, carbonati di calcio e di bario e ossidi di calcio e di bario.

Ho pure creduto opportuno studiare l'azione dell'acido cloridrico e della calce sulle pozzolane riscaldate a differenti temperature.

Le pozzolane scelte per lo scopo, cortesemente fornitemi dall'Istituto Sperimentale delle FF. SS., sono state tre: la pozzolana di S. Paolo che può considerarsi la pozzolana romana tipica, la pozzolana di Bacoli, e quella di Porta Furba che rassomiglia alla prima per l'insieme delle sue proprietà.

I campioni vennero finemente polverizzati in mortaio di agata e passati al setaccio di 4900 maglie al cm^2. La composizione centesimale di ciascuna pozzolana è indicata nella tabella n. 1.

([7]) Annali della Società degli Ingegneri e Architetti Italiani, **23** (1912). ([8]) Questa Gazz., **29**, 185 (1899); **30**, 96, 436 (1900).

TABELLA N. 1.

	S. Paolo	Porta Furba	Bacoli
SiO_2	45.700	48.991	51.410
Al_2O_3	14.725	16.415	20.350
Fe_2O_3	11.375	8.772	7 117
CaO	10.112	9.987	5.780
MgO	2.173	1.100	1,984
K_2O	3.157	5.780	6.430
Na_2O	3.930	3.810	3.991
Acqua e perdita all'arroventamento	8 828	5.245	2.938

CURVE DI RISCALDAMENTO DELLA POZZOLANA.

Le pozzolane Bacoli, Porta Furba e S. Paolo furono trattate con acido cloridrico diluitissimo per eliminare il carbonato di calcio ; quindi furono per lungo tempo seccate a 150° e nel vuoto su anidride fosforica.

Per ciascuno dei tre tipi è stata determinata la curva di riscaldamento tempo-temperatura.

La pozzolana era contenuta in un crogiuolo di nichel posto al centro di un fornetto elettrico inserito nel circuito della corrente insieme con una resistenza a liquido che si disinseriva gradatamente. Al centro del crogiuolo arrivava la saldatura della pinza termoelettrica nichel-nichel-cromo protetta da rivestimento. La velocità di salita della temperatura del forno era di 8° al secondo.

Queste curve sono riportate nella figura 1; in esse oltre ad un piccolo arresto a 350° dovuto alla disidratazione dell'ossido idrato di ferro (più marcato nella S. Paolo (I) che non nelle altre (II e III) è nettamente visibile un'accelerazione nella salita della temperatura tra 900° e 1000°; *accelerazione analoga a quella che si riscontra nelle curve di riscaldamento dell'allumina e del caolino e che sembra essere dovuta ad un cambiamento di stato dell'allumina.*

Delle altre sostanze presenti nelle pozzolane come feldspati, leucite, ossido idrato di ferro ecc. nessuna ha influenza sulla trasformazione a 900-1000°, come Houldsworth [9] ha dimostrato con lo studio delle curve di riscaldamento di miscugli di queste sostanze con caolino e allumina.

[9] Trans. Ceram. Soc., **23**, 279 (1924).

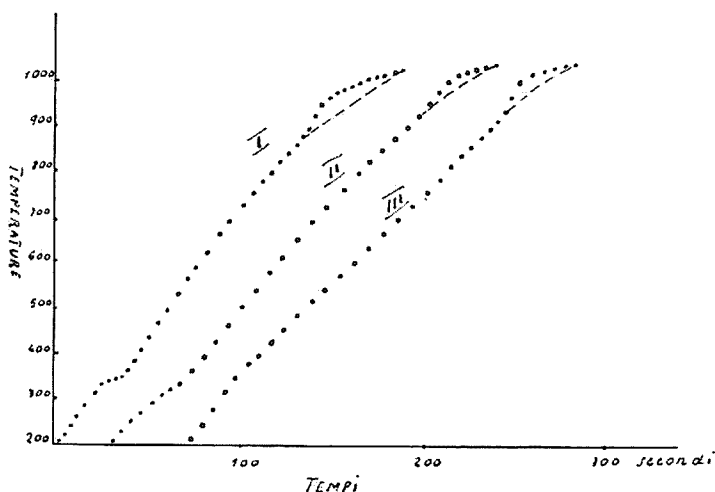



Fig. 1.

Tutte e tre le pozzolane mostrano benchè in maniera differente questo fenomeno. La parte tratteggiata della curva si riferisce al riscaldamento normale del forno.

Azione dell'acido cloridrico sulle pozzolane riscaldate a differenti temperature.

Ho preso in esame l'azione dell'acido cloridrico e della calce sulle pozzolane riscaldate a differenti temperature istituendo pure saggi paralleli con allumina, silice, caolino.

L'allumina è stata preparata dal nitrato; la silice era stata ottenuta per precipitazione; il caolino aveva la seguente composizione centesimale:

SiO_2 45,38 ; Al_2O_3 36,42 ; Fe_2O_3 1,87 ; MgO 0,15 ; CaO 3,82 ; K_2O 0,16 ; Na_2O 0,08. Acqua e perdita all'arroventamento 12,12.

Il riscaldamento dei campioni era fatto in un fornetto elettrico e la temperatura si manteneva costante per dieci ore. Dopo la cottura, tre grammi del prodotto venivano agitati per due giorni alla temperatura ambiente insieme con 200 cc. di acido cloridrico diluito 1 : 1 in bottiglie di vetro chiuse con tappo a smeriglio. Nella seguente tabella sono riportate le quantità di SiO_2 e Al_2O_3 per cento di sostanza che vengono attaccate dall'acido cloridrico.

TABELLA N. 2.

Temp.	Pozz. S. Paolo		Pozz. Bacoli		Caolino		Allumina	Silice
	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3		
110°	14.7	10.9	15.2	15.9	0.08	0.12	—	2.60
500°	15.1	11.4	15.0	15.0	0.16	0.16	42.96	1.36
700°	10.9	13.3	14.0	18.4	0.12	0.98	20.40	1.28
800°	10.1	9.8	14.0	15.3	0.12	0.68	7.82	1.12
1000°	3.1	4.1	2.8	5.2	0.08	0.16	—	0.68

I dati riportati nella precedente tabella mostrano come esista un notevole parallelismo fra il comportamento dell'allumina contenuta nelle pozzolane e nel caolino con quello dell'allumina preparata artificialmente; in tutti i casi la quantità di allumina che passa in soluzione cresce con la temperatura fino a 6-700°, per diminuire poi bruscamente.

AZIONE DELLA CALCE SULLA POZZOLANA RISCALDATA A DIFFERENTI TEMPERATURE.

Gr. 2,5 di pozzolana precedentemente scaldata per dieci ore alla temperatura indicata nella tabella n. 3 sono stati messi in contatto con 300 cc. di soluzione titolata di acqua di calce, in bottiglie chiuse, agitate meccanicamente alla temperatura ambiente per ventiquattro ore. Si determinò quindi la diminuzione di alcalinità della soluzione; analogamente è stato operato per il caolino e per l'allumina. Questo saggio per quanto grossolano può dare indicazioni relative utili per un confronto fra il comportamento delle diverse sostanze. Nella tabella n. 3 sono riportate le percentuali di ossido di calcio assorbite da 100 gr. di pozzolana, allumina, caolino.

TABELLA N. 3.

Temp.	Pozz. S. Paolo	Pozz. Bacoli	Allumina	Caolino
100°	1.57	0.81	7.93	0.56
300°	2.31	1.28	10.85	0.89
400°	2.40	1.75	13.81	1.51
600°	2.70	2.30	11.70	2.80
950°	0.20	0.19	5.30	2.30

Dai valori precedentemente riportati si vede come l'assorbimento della calce da parte della pozzolana, allumina, caolino aumenta con lo aumentare della temperatura fino ad un certo limite oltre il quale diminuisce sensibilmente. *Anche in questo caso è rimarchevole il parallelismo fra il comportamento della calce con l'allumina il caolino e la pozzolana.*

Comportamento termico di miscugli di carbonato di bario e pozzolana.

La curva di riscaldamento del carbonato di bario secondo Hedwall [10] e Tammann [11] presenta due punti caratteristici; una accellerazione intorno a 800° che corrisponde ad una trasformazione di stato del carbonato di bario, ed un forte arresto a 1360° che è la temperatura di dissociazione del composto sotto la tensione di una atmosfera di anidride carbonica.

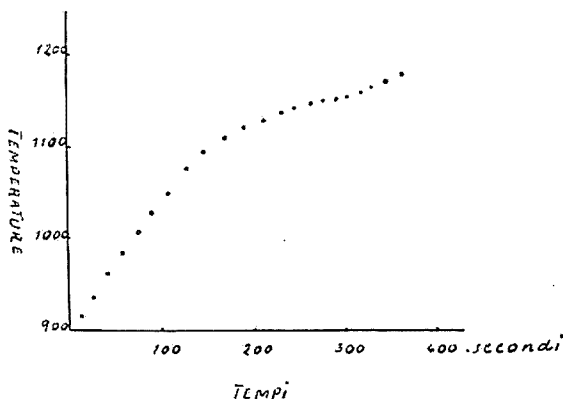



Fig. 2.

Una mescolanza in parti proporzionali ai relativi pesi molecolari di allumina e carbonato di bario presenta sulla curva di riscaldamento un arresto a 1140°, ciò si verifica pure con miscele di carbonato di bario e caolino. La silice non abbassa, sempre secondo Hedwall, che di soli 60° la temperatura di decomposizione del carbonato di bario; per modo che il sensibile abbassamento prodotto dall'aggiunta di caolino al carbonato di bario è dovuto unicamente all'allumina libera. Le pozzolane seccate per lungo tempo a 150° e nel vuoto su anidride fosforica, abbassano il punto di decomposizione del carbonato di bario portandolo da 1360° a 1120°. La curva di riscaldamento di un miscuglio di pozzolana di Bacoli (dopo eliminazione del carbonato di calcio) con il 40 % di carbonato di bario è riprodotta nella fig. 2. Le altre pozzolane si comportano analogamente.

[10] Z. anorg. Chem., 98, 57 (1916). [11] Loc. cit.

Che realmente a 1100° si inizi l'azione della pozzolana sul carbonato di bario lo mostrano i risultati riportati nella tabella n. 4.

I miscugli di pozzolana con il 40 % di carbonato di bario furono scaldati per dieci minuti alle temperature indicate nella tabella. Dopo il riscaldamento una parte del miscuglio veniva trattata con soluzioni a volumi uguali di acido acetico al 2 % e acetato di ammonio al 10 %. Questa soluzione scioglie facilmente a b. m., il carbonato di bario che non è entrato in reazione e che può quindi esser dosato precipitando il bario come solfato.

TABELLA N. 4.

Temperatura	$BaCO_3$ % entrato in reazione
600°	0,0
700°	0,0
900°	0,0
1100°	1,1
1150°	10,7

Si vede così chiaramente come alla temperatura corrispondente allo arresto a 1120° del carbonato di bario è entrato in reazione.

Da queste esperienze risulta quindi evidente come a quella temperatura esista allumina libera.

Le altre sostanze costituenti la pozzolana o non reagiscono con il carbonato di bario, o reagiscono a temperature differenti.

La pozzolana non altera sensibilmente la temperatura di scomposizione del carbonato di calcio.

COMPORTAMENTO TECNICO DI MISCUGLI DI POZZOLANA E OSSIDO DI BARIO.

L'ossido di bario di Kalhbaum seccato lungamente al rosso in corrente di aria priva di anidride carbonica non presenta fino a 700° nessuna particolarità sulla curva di riscaldamento.

La silice precipitata, secondo Tammann, ha azione sull'ossido di bario solo a 375°, mentre il quarzo reagisce a 420°. L'allumina da 260° a 270° agisce sull'ossido di bario con forte sviluppo di calore, e in modo analogo si comporta l'allumina del caolino.

Le pozzolane dei tre tipi, private di carbonato di calcio e seccate a lungo a 200° e nel vuoto su anidride fosforica, sono state intimamente mescolate con il 50 % di ossido di bario.

La curva di riscaldamento del miscuglio con la pozzolana di Bacoli è rappresentata dalla fig. 3.

In essa è evidente la notevole accellerazione nella salita della temperatura che si inizia a 290° e termina a 440°. Le altre pozzolane si comportano analogamente. La dimostrazione che l'ossido di bario attacca per prima l'allumina della pozzolana può ricavarsi dall'esame dei prodotti della reazione a 300°. Dopo che il miscuglio è rimasto a questa temperatura per 15 minuti sono stati prelevati 2 gr. e questi finemente polverizzati sono stati attaccati con acido cloridrico normale. Il residuo insolubile ottenuto è stato trattato con potassa al 3 % e nei filtrati si sono dosate la silice e l'allumina.

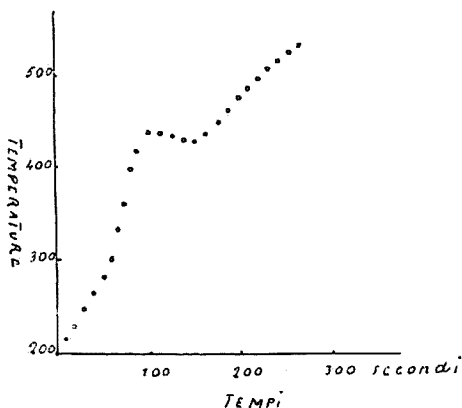



Fig. 3.

Ho potuto così constatare che mentre la pozzolana di Bacoli con lo stesso trattamento manda in soluzione il 15 % di silice, e il 9 % di allumina; dopo reazione con l'ossido di bario passa in soluzione il 19 % di silice e il 18,2 % di allumina, e cioè l'attacco dell'allumina è per quella temperatura praticamente completo.

Riscaldando con ossido di calcio le pozzolane seccate a 200° non si nota nessun effetto termico: solo fra 900° e 1000° è visibile sulle curve di riscaldamento quell'accelerazione caratteristica della trasformazione di stato dell'allumina.

Conclusioni. — Dalle esperienze descritte si possono trarre le seguenti conclusioni:

1. Le pozzolane mostrano sulla curva di riscaldamento un punto caratteristico fra 900° e 1000°, caratterizzato da una accellerazione nella velocità di salita della temperatura.

Il caolino e l'allumina presentano anch'essi un punto analogo che, secondo l'opinione oggi più accettata è dovuto ad una trasformazione di stato dell'allumina.

2. La pozzolana reagisce con l'ossido di bario alla stessa temperatura alla quale reagiscono l'allumina e il caolino.

3. Essa abbassa la temperatura di dissociazione del carbonato di bario nella stessa misura dell'allumina e del caolino.

4. L'allumina della pozzolana riscaldata a differenti temperature presenta rispetto all'attacco con acido cloridrico e acqua di calce le stesse caratteristiche dell'allumina e del caolino riscaldati a quelle temperature.

I risultati ottenuti potrebbero essere interpetrati, pur tenendo conto dell'eterogeneità dei materiali in questione, con l'ammettere l'esistenza di silice e allumina libere quali costituenti principali delle pozzolane, a meno di non pensare ad un silicato di alluminio che avesse lo stesso comportamento dell'allumina libera.

Secondo questo modo di vedere è a queste due sostanze che si deve la presa delle pozzolane, e data la varietà di comportamento della silice e dell'allumina a seconda della loro origine e del loro stato, si comprende come le pozzolane le proprietà delle quali dipendono dalla loro storia, si comportino rispetto alla calce con le quali vengono impastate a formare le malte, differentemente le une dalle altre.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

MALQUORI G. — Gli alluminati di bario idrati. — Il sistema Al_2O_3, BaO, H_2O a 20°.

Recenti e pregevoli ricerche sugli alluminati sono quelle di Shepherd e Rankin [1] sugli alluminati anidri di calcio, quelle di Goudriaan [2] sugli alluminati idrati di sodio, e lo studio di Lafuma [3] sopra gli alluminati idrati di calcio. In quest'ultimo l'Autore accerta l'esistenza di due soli alluminati: il tetracalcico dodecaidrato e il bicalcico eptaidrato, non trova invece l'alluminato tricalcico che era stato ammesso da Candlot, da Klein e da Philips ed al quale erasi attribuita una notevole importanza nella presa del Portland.

Altre notizie che si trovano nella letteratura sono di antica data e spesso contradittorie.

[1] Z. anorg. Chem., 68, 370 (1910). [2] Rec. Trav. Chim. Pay. Bas., 41, 411 (1922). [3] *Lafuma*, Thèse, Paris, Librairie Vuibert (1925).

Le presenti ricerche si riferiscono agli alluminati di bario idrati: ho determinato la composizione dei prodotti che esistono a 20° e le rispettive condizioni di esistenza.

Gli alluminati di bario idrati si possono preparare in diversi modi:

1. per idratazione dei prodotti anidri;
2. per azione diretta delle soluzioni di barite sull'allumina;
3. per doppia decomposizione fra un'alluminato alcalino e un sale solubile di bario;
4. per azione dell'alluminio in polvere sulle soluzioni di barite.

In un primo tempo ho perciò messo a reagire allumina e barite in presenza di acqua; ma operando a questo modo ho dovuto constatare che non si riesce a raggiungere equilibrio neppure dopo 5 mesi di agitazione in termostato a 20°.

Tuttavia questi tentativi mi hanno permesso di osservare che la allumina preparata in maniere differenti reagisce in modo diverso con la barite.

Ho infatti preparato allumina:

α) dal cloruro o nitrato con ammoniaca. Il precipitato è stato filtrato alla pompa e lavato a lungo. Si ottiene così un gelo che seccato in stufa a 150° contiene ancora il 39 % di acqua.

β) da soluzioni di alluminato sodico o potassico con anidride carbonica. Il prodotto filtrato alla pompa, lavato e seccato a 150° contiene ancora il 33,7 % di acqua.

γ) dall'alluminato dibaritico agitandolo a lungo con acqua.

Seccata a 150° contiene il 19 % di acqua, è pesante, di aspetto cristallino.

L'allumina α a contatto con soluzione di barite si rigonfia in maniera notevolissima e a poco a poco si combina a formare alluminati; a freddo la reazione è molto lenta, più rapida all'ebollizione. L'allumina β con la barite si rigonfia pochissimo e reagisce più lentamente della prima forma. L'allumina γ infine non si rigonfia con la barite e reagisce con essa ancora più lentamente delle altre due forme.

Gli alluminati di calcio trattati allo stesso modo di quello di bario danno invece allumina nella forma α.

* * *

Ho ottenuto invece buoni risultati partendo da un'alluminato definito, quale l'alluminato dibaritico pentaidrato ed aggiungendo a questo rispettivamente acqua e allumina e acqua e barite; a questo modo gli equilibri si stabiliscono relativamente presto.

L'alluminato dibaritico è stato preparato trattando l'allumina con la quantità calcolata di soluzione satura di barite. Scaldando all'ebollizione l'allumina passa a poco a poco in soluzione, e i liquidi ottenuti concentrati per distillazione a pressione ridotta hanno lasciato deporre in cristallini incolori l'alluminato dibaritico pentaidrato.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per $Al_2O_3 2BaO 5H_2O$
Al_2O_3	20,59 %	20,64 %
BaO	61,47 »	61,32 »
Perdita all'arrov.	17,94 »	18,04 »

Con questo sale ho preparato due serie di prove con 5 gr. di alluminato e 100 cc. di acqua distillata (previamente bollita per scacciare l'anidride carbonica), e nella prima serie, quantità variabili di $Ba(OH)_2 8H_2O$ fino ad averne un eccesso al corpo di fondo, nella seconda serie quantità variabili di allumina γ.

Nella prima serie di prove l'equilibrio si raggiunse dopo circa un mese di agitazione in termostato a 20°; nella seconda serie occorse invece un tempo molto più lungo. Consideravo raggiunto l'equilibrio quando due prelevamenti del liquido alla distanza di quattro giorni l'uno dall'altro mi davano all'analisi gli stessi risultati.

L'analisi è stata eseguita determinando l'allumina come ossido e il bario come solfato.

Il corpo di fondo veniva spremuto alla pompa in crogiolo di alundum e asciugato per pressione tra carta da filtro.

I risultati di queste ricerche sono riportati nella tabella n. 1 e nella fig. n. 1.

TABELLA N. 1. — **(Isoterma a 20°).**

N.	Composizione della soluzione			Rapporto $\frac{BaO}{Al_2O_3}$ nel corpo di fondo	Composizione delle fasi solide
	BaO %	Al_2O_3 %	H_2O %		
1	3,3200	—	96,6800	—	$Ba(OH)_2 8H_2O$
2	3,3200	0,0012	96,6788	—	» »
3	3,3900	0,0020	96,6080	—	» »
4	3,4500	0,4300	96,1200	—	» »
5	3,5000	0,6800	95,8200	590	$Ba(HO)_2 8H_2O + Al_2O_3$
6	3,5100	0,6730	95,8170	—	$2BaO5H_2O$
7	3,5410	0,6590	95,8000	28,31	» »
8	3,5230	0,6610	95,8160	7,93	» »
9	2,2110	0,6410	97,1480	3,10	$Al_2O_3.2BaO.5H_2O$
10	2,1310	0,6280	97,2410	2,81	$Al_2O_3 2BaO.5H_2O + Al_2O_3$
11	2,0913	0,6180	97,2901	—	$BaO6H_2O$
12	2,1540	0,6370	97,2090	2,11	» »
13	2,1170	0,6250	97,2580	—	» »
14	1,8730	0,4560	97,6710	1,51	$Al_2O_3.BaO.6H_2O$
15	1,7320	0,3780	97,8900	1,64	» »
16	1,6540	0,3454	98,0010	1,50	» »
17	1,3300	0,2790	98,3910	—	» »
18	1,2100	0 2080	98,5820	1,10	$Al_2O_3.BaO.6H_2O + Al_2O_3$
19	1,1940	0,2130	98,5930	1,09	xH_2O
20	1,2060	0,2040	98,5900	0,81	» »
21	1,2090	0,2170	98,5740	0,05	» »
22	0,9016	0,1179	98.9805	—	$Al_2O_3xH_2O$
23	0,5187	0,0373	99,4440	—	» »
24	0,0100	0,0020	99,9880	—	» »

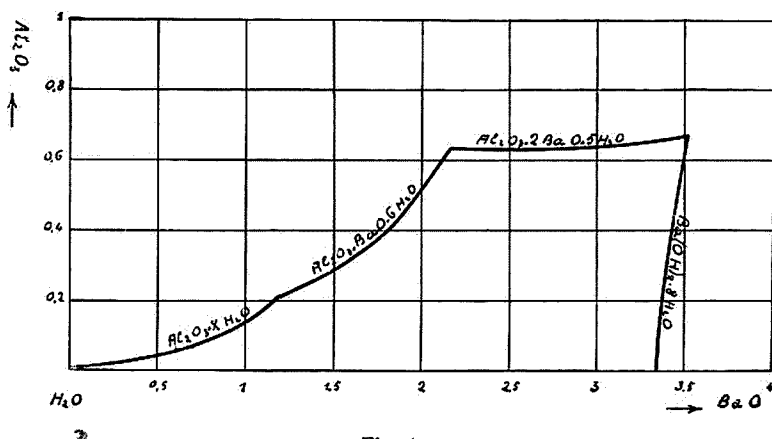



Fig. 1.

Nella letteratura si trovano descritti i seguenti alluminati idrati di bario:

1-1-4	$BaO.Al_2O_3$	$4H_2O$	Deville (4)
1-1-5	$BaO.Al_2O_3$	$5H_2O$	Allen e Rogers (5)
1-1-6	$BaO.Al_2O_3$	$6H_2O$	Bekmann (6)
2-1-5	$2BaO.Al_2O_3$	$5H_2O$	»
3-1-7 a 11	$3BaO.Al_2O_3$	da 7 a 11 H_2O	»

Lo studio del sistema Al_2O_3—BaO—H_2O a 20° mostra invece che a questa temperatura esistono soltanto due alluminati di bario idrati: il dibaritico pentaidrato stabile in presenza delle soluzioni contenenti dal 3.5 al 2,1 di BaO %, e il monobaritico esaidrato stabile con le soluzioni dal 2,1 al 1,2 di BaO %.

Non mi sono risultati esistere nè il composto con tre molecole di BaO ammesso da Bekmann nè gli alluminati monobaritici tetraidrato e pentaidrato riscontrati da Deville e Allen e Rogers.

L'alluminato dibaritico pentaidrato si presenta in cristallini prismatici incolori, è rapidamente decomposto dall'acqua in alluminato monobaritico esaidrato anch'esso cristallino il quale a sua volta si scompone con eccesso di acqua in allumina γ e barite.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

DE CARLI F. — **Reazioni allo stato solido tra biossido di piombo ed altri ossidi.**

Quando si riscalda il biossido di piombo esso perde ossigeno, e dà luogo alla formazione prima di minio e poi di litargirio. Reinders e Hamburgher (1) hanno misurato la tensione di dissociazione di questi ossidi, ed hanno stabilito che la scomposizione del biossido comincia ad essere apprezzabile solo al di sopra dei 200°; intorno a questa temperatura però la reazione ha un decorso estremamente lento, tanto che riesce molto difficile raggiungere l'equilibrio.

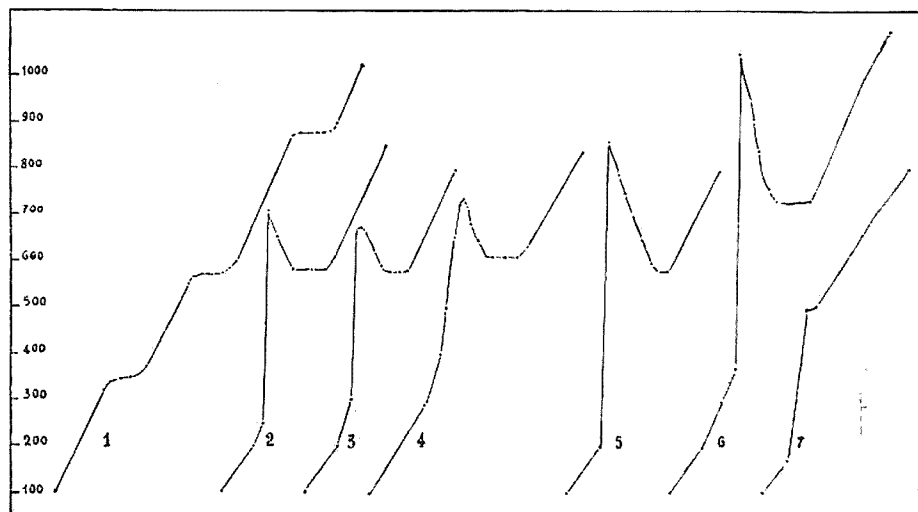
(4) Compt. Rend., **54**, 324 (1862). (5) Am. Chem. Journ., **24**, 304 (1900). (6) Prakt. Chem., **26**, 405 (1882).

(1) Anorg. Chem., **89**, 71 (1914).

Le esperienze qui riferite mettono in evidenza il comportamento del biossido di piombo quando viene riscaldato assieme con ossidi di varia natura.

Esse sono state eseguite con lo stesso metodo indicato in precedenti ricerche sulla reagibilità delle sostanze allo stato solido ([2]).

E' stata anzitutto determinata la curva di dissociazione del biossido di piombo (diagr. 1). Questa presenta tre gomiti corrispondenti a tra-

sformazioni endotermiche che si verificano nella massa: il primo fra 320° e 350° dovuto alla trasformazione del biossido in minio, il secondo verso i 570° corrispondente alla dissociazione del minio in litargirio e ossigeno, (Reinders e Hamburgher hanno fissato per questa dissociazione la temperatura di 590°), il terzo a 875°, dovuto alla fusione del litargirio (il Landolt riporta 879°).

Successivamente sono state determinate le curve di riscaldamento di miscugli di Pbo_2 e ossidi vari in proporzioni molecolari.

Con ossido di bario si nota a 250° l'inizio di una vivacissima reazione: in 30″ si sale a 700° (diag. 2). Con ossido di calcio invece non si è potuto notare sulla curva di riscaldamento alcun effetto termico indicante il verificarsi di una reazione.

In una ricerca precedente ebbi ad interpretare questo risultato ammettendo reazione allo stato solido solo con BaO, ed escludendola

([2]) Rend. Accad. Lincei, 28, 5, 512 (1924).

con CaO. Debbo però far osservare che la massa ottenuta scaldando PbO_2 e CaO quando sia trattata con acido cloridrico svolge cloro; e questo dimostra che reazione tra PbO_2 e CaO si è verificata anche se la curva di riscaldamento non la mette in evidenza.

Con CdO, PbO, ZnO, MgO, CuO ecc. non si nota nulla di speciale: le dissociazioni del biossido e del minio si verificano in maniera evidente e le temperature relative non risultano influenzate in misura sensibile.

L'ossidulo di rame reagisce vivacemente a cominciare da 200° (diagr. 3). Il prodotto, trattato con acido cloridrico, non svolge cloro. In questo caso perciò, non si è avuta formazione di piombato.

Con l'ossido stannoso si nota una vivace reazione che si inizia verso i 300° (diagr. 4). La temperatura sale in poco tempo sopra i 700°. Il prodotto costituisce una massa molto simile a quella che si ottiene [3] calcinando lo stannato idrato, e pare sia costituita da un miscuglio di PbO e SnO_2.

In maniera analoga, per quanto le reazioni non siano in questi casi accompagnate da sviluppi di calore così notevoli come per Cu_2O e SnO, si comportano FeO, MnO, CoO, NiO.

L'anidride arseniosa reagisce con grande energia a cominciare da 200° (diag. 5). Il prodotto dà le reazioni degli arseniati.

Con Sb_2O_3 si ha un'altra forte reazione che si inizia a 300° e che è accompagnata da formazione di antimoniato (diagr. 6).

Il miscuglio con Cr_2O_3 comincia a reagire a circa 250°; l'effetto termico non è molto notevole ma è evidente (diagr. 7).

Si ottiene una polvere di colore rosso, caratteristico del cromato di piombo.

Con anidride molibdica si nota un notevole acceleramento a circa 620°. In questo caso, dopo la decomposizione del minio, si ha formazione di molibdato. In ricerche precedenti si notò infatti che MoO_3 reagisce con PbO a circa 650°.

Con anidride tungstica si ha una curva che non presenta nulla di notevole. Mancano però gli arresti dovuti alla dissociazione di PbO_2 e Pb_3O_4; segno evidente che reazione è avvenuta con formazione di tungstato.

Al_2O_3 e TiO_2 sono senza azione.

SiO_2 favorisce la decomposizione del biossido. Fra 100° e 200° si nota infatti uno sviluppo gassoso; in definitiva si ottiene un vetro di silicato di piombo.

(3) Questa Gazzetta, 35, 259 (1905).

* * *

Da quanto precede risulta che il biossido di piombo ha una notevole tendenza a reagire a temperature relativamente basse con ossidi di varia natura.

Gli ossidi alcalino terrosi formano i rispettivi piombati: gli ossidi a valenza inferiore vengono invece trasformati in ossidi a valenza superiore, e quando i prodotti che si formano hanno funzione acida si ottengono in definitiva i rispettivi sali di piombo. Così Cu_2O, SnO, MnO, FeO vengono ossidati e lo stesso succede di As_2O_3, Sb_2O_3, Cr_2O_3; negli ultimi tre casi però, oltre al passaggio ai rispettivi ossidi superiori, si ha formazione di arseniato, antimoniato, cromato di piombo.

Quando si verifica riduzione di PbO_2 a PbO, lo sviluppo di calore che si osserva sulla curva di riscaldamento è dato dall'eccesso del calore di ossidazione dell'ossido che passa alla valenza superiore rispetto a quello dell'ossido di piombo che passa alla valenza inferiore; questo calore va poi accresciuto del calore di formazione del sale di piombo quando questa formazione si verifica.

Qui sotto sono riportate le quantità di calore che vengono assorbite o sviluppate per la perdita (PbO_2) o per l'assunzione di un atomo di ossigeno da parte dei diversi ossidi studiati.

$PbO_2 = PbO + O$	$-12,6$	Cal.
$Cu_2O + O = 2CuO$	35	»
$SnO + O = SnO_2$	71,6	»
$3MnO + O = Mn_3O_4$	142,5	»
$2FeO + O = Fe_2O_3$	64,2	»
$1\text{-}2As_2O_3 + O = 1\text{-}2As_2O_5$	32,37	»
$1\text{-}2Sb_2O_3 + O = 1\text{-}2Sb_2O_5$	33,3	»
$1\text{-}3Cr_2O_3 + O = 2\text{-}3CrO_3$	4,6	»

Le quantità di calore che si svolgono sono (tranne nel caso del cromo) superiori a quella che si assorbe nel passaggio da PbO_2 a PbO, e questo pertanto rende conto dei notevoli sviluppi di calore che vengono rivelati dalle esperienze di riscaldamento. Nel caso del cromo, evidentemente, interviene il calore di formazione del cromato di piombo a dar ragione dello svolgimento di calore osservato.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

CAROBBI G. e RESTAINO S. — Contributi allo studio delle piromorfiti, vanadiniti e mimetiti sintetiche, nelle quali il piombo è parzialmente sostituito da alcuni lantanidi.

I minerali costituiscono, nella maggior parte dei casi, delle soluzioni solide di composti isomorfi anche numerosi. La conoscenza chimica esatta dei minerali può raggiungersi soltanto con studi sintetici, estesi e precisi, rivolti non solamente, come spesso accade, a riprodurre i composti puri che entrano nella formazione dei cristalli misti che costituiscono un determinato minerale, o, più semplicemente, alcuni di tali cristalli misti, ma a determinare anche i limiti di miscibilità allo stato solido dei componenti puri nelle condizioni più svariate. Queste ricerche conducono a risultati ben più completi degli studi sui cristalli misti naturali, i quali di rado, come si verifica, per esempio, nei feldispati plagioclasi, comunissimi e diffusi, ci forniscono tutta la serie delle diverse composizioni possibili, mentre, ben più spesso, sia per la relativa rarità di certi minerali, sia per essersi originati in condizioni uniformi, non presentano che variazioni poco considerevoli nella composizione chimica, sicchè i limiti di miscibilità allo stato solido dedotti dal loro studio possono essere molto lontani dalla realtà. Un bello esempio in proposito è fornito dai due composti Ag_3SbS_3 e Ag_3AsS_3, che costituiscono i due ben noti minerali pirargirite e proustite, portati da molto tempo come esempio classico di composti isomorfi. Dalle analisi dei cristalli naturali risulta una miscibilità scambievole molto limitata [1].

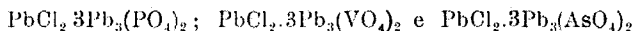
Invece, F. M. Jaeger e H. S. Van Klooster [2] mediante l'analisi termica del sistema Ag_3SbS_3—Ag_3AsS_3, hanno potuto accertare che questi due composti formano una serie continua di cristalli misti, senza la minima lacuna di miscibilità.

Noi abbiamo eseguito una serie di ricerche sperimentali su alcuni minerali del gruppo apatite, e, precisamente, sulle piromorfiti, vanadiniti e mimetiti, dirette a stabilire i limiti entro i quali in questi composti il piombo può essere sostituito dagli elementi con numero d'ordine dal 57 (lantanio) al 62 (samario), che costituiscono una parte del gruppo

(1) *Doelter*, Handbuch der Mineralchemie, Vol. IV, pag. 242 e seguenti. (2) Z. anorg. allgem. chem., 78, 267 (1912).

dei lantanidi, seguendo la terminologia recente di V. M. Goldschimidt, F. Ulrich e T. Barth (Zur Krystallstruktur der Oxyde der Seltenen Erdmetall, Norscke Videnskaps, Akad. di Oslo (1925) N. 5).

Piramorfiti, vanadiniti e mimetiti hanno rispettivamente, le formule:

$$PbCl_2.3Pb_3(PO_4)_2\,;\quad PbCl_2.3Pb_3(VO_4)_2 \text{ e } PbCl_2.3Pb_3(AsO_4)_2$$

Si tratta, perciò, di composti del gruppo apatite, a composizione molto più semplice di quella della apatite, capostipite del gruppo, nella quale il cloro può essere sostituito oltre che dal fluoro, anche dall'ossidrile [3], dall'ossigeno (Cl_2 da O), da CO_3 e da SO_4. Tutte queste sostituzioni non si hanno, invece, nelle piromorfiti, vanadiniti e mimetiti naturali finora note [4], anzi l'Amadori [5] nelle sue ricerche sperimentali, ha trovato che, almeno per cristallizzazione da masse fuse, non si formano i composti del tipo $3Pb(XO_4)_3\ PbO (X = P, V, As)$ analoghi all'ossiapatite o völckerite $3Ca(PO_4)_2.CaO$ nota non solo come minerale [6], ma studiata accuratamente nelle sue condizioni di formazione da Th. Dieckmann e Ed. Houdremont [7].

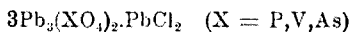
L'apatite naturale contiene spesso non solo i lantanidi, ma anche i metalli delle terre ittriche, e lo Zambonini ha studiato la questione sperimentalmente, preparando cloroapatiti, nelle quali il calcio è parzialmente sostituito dal cerio, dal didimio, dall'ittrio. (Di recente uno di noi ha studiato la sintesi anche di apatiti samarifere) [8]. Non si hanno, invece, che dati scarsissimi, per quanto riguarda la piromorfite, la vanadinite e la mimetite. Per quanto ci consta, solo Hörner [9] ha trovato spettroscopicamente il didimio in alcune piromorfiti inglesi.

Di recente noi stessi [10], partendo da notevoli quantità di materiale, abbiamo potuto identificare in modo indubbio elementi del

[3] L'idrossiapatite sintetica è stata ottenuta da Enry Bassett nello studio del sistema CaO P_2O_5—H_2O, J. chem. soc. 111, 620 (1917). [4] Fa eccezione la piromorfite di Buffalo Clain analizzata da Postma e citata da A. F. Rogers, Z. Kryst, 52, 217 (1913). Un esame critico molto convincente di questa analisi ha fatto Amadori (pag. 100 del lavoro citato). Egli conclude che non vi sono per ora motivi sufficienti per escludere il minerale di Buffalo Clain dal tipo comune di piromorfite. [5] Questa Gazzetta, 49, 38 (1919). [6] *A. Voelcker*, Ber., 16, 2460 (1883). [7] Chem. Zent., I, 675 (1922); *J. L. Hoskins-Abrahall*, Inaug-Dissert. München (1889); *A. F. Rogers*, Z. Kryst., 52, 213, 214 (1913). [8] *G. Carobbi*, Contributi allo studio delle relazioni di isomorfismo fra i composti del samario e quelli corrispondenti del calcio, del bario e del piombo. Rend. della R. Accad. delle Scienze Fis. e Mat. di Napoli, [3], 31, 1 (1925). [9] Chem. News, 26, 109, 285 (1875). [10] La nota in proposito verrà pubblicata quanto prima.

gruppo del cerio e dell'ittrio in alcuni cristalli della piromorfite di Braubach (Nassau).

Dopo questo interessante ritrovamento di quantità ponderabili di terre rare in una piromorfite ci è sembrato opportuno di stabilire con apposite esperienze, entro quali limiti, nei composti:

$$3Pb_3(XO_4)_2.PbCl_2 \quad (X = P,V,As)$$

il piombo può essere sostituito dai lantanidi, portando, così, anche un nuovo contributo allo studio delle relazioni di isomorfismo fra i composti del piombo e quelli dei metalli delle terre rare.

Nel corso del presente lavoro abbiamo avuto occasione di studiare alcuni vanadati e arseniati di elementi delle terre rare finora mai preparati e studiati ed altri per i quali esistevano nella letteratura dati incerti ed incompleti.

Piromorfiti.

Piromorfiti cerifere. — Il fosfato di cerio è già noto in natura e nella letteratura chimica. noi abbiamo preparato l'ortofosfato ceroso precipitando con ortofosfato sodico una soluzione di nitrato di cerio. Il precipitato veniva poi disidratato a fiamma diretta.

La sintesi delle piromorfiti è stata studiata da Manross [11], da H. Sainte Claire Deville e Caron [12], da H. Debray [13] e da L Michel [14]. M. Amadori [15], come abbiamo già avuto occasione di accennare, ha definito esattamente le condizioni di formazione di questi minerali e ne ha assodata la composizione sia con l'analisi di numerosi composti naturali. sia con ricerche sintetiche.

Noi abbiamo tenuto per mezz'ora a 1100° circa una miscela intima di gr. 12 di ortofosfato di Pb, gr. 1,5 $PbCl_2$, gr. 1,5 $CePO_4$ e una piccola quantità di $CeCl_3$. Il prodotto della fusione, dopo lento raffreddamento era quasi totalmente costituito da bellissimi fasci di cristalli prismatici di un bel colore rosso aranciato.

In natura le piromorfiti sono per lo più grigie, verdi, giallastre, rosso-aranciate e se ne sono trovate anche delle azzurre e nere [16] come pure delle incolore. Sulla natura delle sostanze coloranti si è

(11) Compt. rend., **47**, 885. (12) Ann. chim. phys., [3], 68, 443 (1863). (13) Compt. rend, **52**, 44 (1866). (14) Bull. Soc. Min.. **10**, 133 (1887). (15) Questa Gazzetta, **49**, [1], 38 (1919). (16) *O. Clere*, Z. Kryst., **41**, 185 (1906).

discusso a lungo. Si riteneva che il colore verde fosse dovuto al cromo che è stato riscontrato in alcune piromorfiti di Beresov analizzate da Struve ([17]), Groth ha fatto osservare che anche piromorfiti gialle contengono cromo.

Il colore dei cristalli da noi preparati è dovuto al cerio, forse in parte passato allo stato cerico, (vari Autori hanno riscontrato che il fosfato ceroso può presentare un colore tendente al giallo) ([18]).

I cristalli furono scelti ad uno ad uno con l'aiuto di una forte lente e lavati abbondantemente con H_2O calda per eliminare l'eccesso di $PbCl_2$. Essi contenevano il 9,62 % di $CePO_4$ ([19]). Tutto il fosfato di cerio esistente nella miscela è quindi entrato a far parte della soluzione solida, infatti al microscopio non si scorge traccia di fosfato di cerio. Il peso specifico di questi cristalli misti determinato picnomericamente su gr. 0,4 di sostanza risultò eguale 6,43.

Abbiamo eseguito un'altra preparazione tenendo per mezz'ora a 1100° una miscela di gr. 6 di fosfato di Pb gr. 3 di $PbCl_2$ e gr. 1,5 di $CePO_4$. I cristalli avevano le stesse caratteristiche di quelli già descritti, il colore era un po' meno rossastro (giallo 08 della tav. 1 della Farbkunde di Ostwald).

L'analisi dimostrò che i cristalli scelti con cura, contenevano il 13,45 % di $CePO_4$. Il prodotto della fusione non era omogeneo, oltre i cristalli ora descritti si notavano zone leggermente verdastre o giallo-verdastre costituite evidentemente almeno in gran parte da fosfato di cerio che può infatti presentare tale colore (l. c.). La quantità di fosfato di cerio entrata nei cristalli misti è anche molto inferiore a quella esistente nella miscela. Possiamo concludere che nelle nostre condizioni sperimentali non si formano piromorfiti contenenti più del 14 % circa di fosfato di cerio.

Una terza fusione di gr. 6 fosfato di Pb gr. 4 $PbCl_2$ e gr. 3 $CePO_4$ dette gli stessi cristalli più un eccesso di fosfato di cerio.

Abbiamo incontrato molte difficoltà a fondere quest'ultima miscela a causa della presenza di molto fosfato di cerio che fonde ad una temperatura molto elevata. La miscibilità limitata a cui abbiamo accennato sopra è forse in gran parte dovuta alla differenza notevole esistente fra i punti di fusione del fosfato di Pb e del fosfato di cerio.

([17]) Verh. Petersb. Min. Ges. (1857). ([18]) *Hoffmann*, Lexikon der anorgan. Verbindungen, Vol. 1, pag. 1505. ([19]) Il campione veniva sciolto in HNO_3, si eliminava il Pb con H_2S e nel filtrato si precipitava la terra con acido ossalico. Il precipitato veniva ancora fuso con Na_2CO_3 per eliminare le ultime traccie di acido fosforico.

Piromorfite lantanifera. — Il fosfato di lantanio è già noto nella letteratura. Noi abbiamo ottenuto la piromorfite lantanifera fondendo insieme per mezz'ora a 1200° gr. 6 fosfato di Pb gr. 1,5 di $PbCl_2$ e 0.75 $LaPO_4$. I cristalli ottenuti erano completamente bianchi.

Scelti ed analizzati dettero il 6,34 % $LaPO_4$.

Non ci fu possibile con i mezzi di cui disponevamo di fondere il fosfato di Pb con maggiori quantità di $LaPO_4$.

Piromorfite neodimifera. — Il fosfato di Nd è stato da noi prepaparato per doppio scambio fra nitrato di neodimio e ortofosfato sodico. Il precipitato rosa che si forma ha aspetto gelatinoso ed è difficilmente filtrabile. Seccato a 500-600 gradi conserva il solito colore. Al microscopio si presenta come una sostanza apparentemente amorfa. Dalle nostre ricerche bibliografiche non risulta che finora sia stato studiato il fosfato di neodimio [20].

Fondendo insieme (per mezz'ora ha 1250°) gr. 6 di ortofosfato di Pb, gr. 0,75 di fosfato di Nd e gr. 3 $PbCl_2$ si sono ottenuti dei fasci di bellissimi cristallini di piromorfite di un bel colore rosa.

I cristalli scelti ad uno ad uno con l'aiuto di una lente furono sottoposti ad analisi. Essi contenevano il 9,71 % $NdPO_4$. La facilità con cui si riusciva a purificare questi cristalli e la loro nitidezza ci ha indotto a eseguire un'accurata determinazione del peso specifico, su gr. 0,9 di cristallini. Il valore ottenuto è 6,68 a 15° rispetto all'acqua ad eguale temperatura.

Manross [21] per la piromorfite pura sintetica ha trovato un peso specifico di 7,01.

Una seconda preparazione fu eseguita fondendo a 1300° una miscela intima di gr. 6 $Pb_3(PO_4)_2$, gr. 3 $PbCl_2$ e gr. 1,5 $NdPO_4$. I cristalli ottenuti per lento raffreddamento della massa fusa contenevano il 14.04 % $NdPO_4$.

Non siamo riusciti a fondere miscele contenenti maggiori quantità di fosfato di Nd.

Piromorfite samarifera. — Il fosfato di samario è stato di recente ripreparato e studiato da uno di noi (G. Carobbi) a proposito della preparazione di apatiti samarifere [22].

Fondemmo insieme gr. 2 $Pb_3(PO_4)_2$ gr. 1 $PbCl_2$ e gr. 0,3 $SmPO_4$ e constatammo che i pochi cristallini esagonali ottenuti contenevano Sm

[20] *Marignac*, ha preparato il fosfato di didimio [21] Ann. chem. und Pharm., 82, 128 (1852). [22] Contributi allo studio delle relazioni di isomorfismo fra i composti di samario e quelli corrispondenti di Ca, Sr e Pb. Rend. R. Accad. Scienze Fis. e Nat. di Napoli, 31, 1 (1925).

ma non ci fu possibile di eseguire un analisi quantitativa, giacchè non riuscimmo a sceglierne una quantità sufficiente.

Clorovanadiniti.

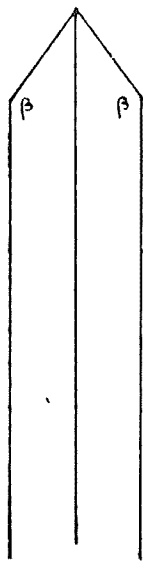
La sintesi delle clorovanadiniti è stata già eseguita da H. Hautefeuille ([23]), A. Ditte ([24]) e E. Weinschenk ([25]) e da Amadori (l. c.). Nessun autore ha però preso in considerazione la sintesi di vanadiniti contenenti terre rare.

Clorovanadinite cerifera. — Il vanadato normale di cerio è stato preparato da P. Didier ([26]). Lo stesso autore ha anche ottenuto un composto di formula $Ce_2V_{10}O_{24}.27H_2O$.

F. Zambonini ([27]) ha di recente ripreparato il vanadato ceroso. Noi ne abbiamo eseguita la sintesi fondendo insieme a 900° gr. 5 di ortovanadato sodico e gr. 1 di $CeCl_3$. In fondo al crogiuolo si sono osservati dopo raffreddamento pochi cristalli aghiformi lunghi fino 4·5 mm. che al miscroscopio apparivano nettamente birifrangenti.

Fig 2

I cristalli in questione presentavano un notevole pleocroismo: giallo-pallido parallelamente all'asse *c* e giallo limone volgente all'arancione perpendicolarmente all'asse *c*. La zona di allungamento è costituita da quattro facce che fanno fra loro angoli di 90° come è risultato da numerose misure eseguite su svariati cristalli. Abbiamo osservate anche delle facce terminali: una e talvolta due che non permettono però misure esatte dato la loro estrema piccolezza, sicchè appaiono soltanto come punti luminosi al goniometro.

Abbiamo poi potuto misurare i seguenti angoli piani:

$$\alpha = 46^{\circ} \text{ (Fig. 1)} \quad \text{e} \quad \beta = 145^{\circ} \text{ (Fig. 2)}.$$

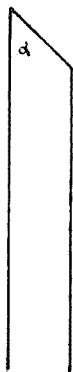



Fig 1

Il fortissimo assorbimento impedisce al microscopio di stabilire se la direzione di estinzione è rigorosamente parallela alla direzione di allungamento o soltanto prossima.

([23]) Compt. rend., 77, 896 (1873). ([24]) Compt. rend., 96, 1048 (1883). ([25]) Z. Kryst, 17, 489 (1890). ([26]) Compt. rend., 102 823. ([27]) Loc. cit.

L'intera massa fusa ottenuta nella preparazione ora descritta, apparve, dopo trattamento con acqua per asportare l'eccesso di ortovanadato alcalino, costituita totalmente dagli stessi cristallini dicroici, sebbene assai più tozzi.

La loro lunghezza è in genere 5-6 volte la larghezza. L'analisi di questi cristalli dette il 46,08 % Ce [28]. Il vanadato normale richiede 54,95 % Ce, mentre il pirovanadato $Ce_4(V_2O_7)_3$ contiene il 46,63 % Ce.

La clorovanadinite cerifera fu ottenuta fondendo insieme gr. 4 $Pb_3(VO_4)_2$ gr. 2 $PbCl_2$ e gr. 1 $CeVO_4$ [29]. La massa che era stata un'ora a 1000° circa apparve costituita, dopo lento raffreddamento, da cristallini di un bellissimo colore giallo oro di vanadinite misti a dei cristalli neri (al microscopio giallo rossastri scuri) di pirovanadato di cerio assolutamente eguali a quelli già descritti.

I cristalli di vanadinite furono scelti ad uno ad uno e sottoposti ad una analisi. Contenevano il 7,89 % di $CeVO_4$ (gr. 0,0470 di cristalli dettero gr. 0,0026 di CeO_2).

La presenza di una discreta quantità di vanadato ceroso nella massa raffreddata, considerata anche la facilità con cui si può eseguire la separazione meccanica dei cristallini di vanadinite da quelli del vanadato della terra (anche piccole inclusioni di vanadato ceroso nei cristalli di vanadinite si potevano molto facilmente distinguere con una lente, dimodochè possiamo garantire l'assoluta purezza del materiale analizzato) ci fa ritenere che sia impossibile ottenere vanadiniti contenenti maggiori quantità di $CeVO_4$.

Clorovanadiniti lantanifere. — 200 cc. di una soluzione concentrata di solfato di lantanio furono precipitati con una soluzione di ortovanadato di sodio. Il vanadato di La fu spremuto alla pompa, lavato tre volte con H_2O ed asciugato prima in stufa e poi a fiamma diretta. Una porzione di questo prodotto venne fusa con un eccesso di NaCl ; per lento raffreddamento della massa fusa si ebbero degli aghetti molto minuti bianchi trasparenti, molto birifrangenti, con estinzione parallela alla direzione di allungamento.

I cristalli in questione sottoposti all'analisi, dopo averli ben lavati

[28] Si scioglieva il campione in HCl e si precipitava il cerio con acido ossalico in ambiente molto leggermente acido o neutro. Il precipitato veniva poi seccato e fuso con Na_2CO_3 e poco nitro per eliminare le ultime traccie di vanadio. [29] Il vanadato ceroso usato nella preparazione della clorovanadinite è stato preparato per doppio scambio fra nitrato di cerio e ortovanadato sodico, l'analisi dimostrò che la composizione del precipitato calcinato corrisponde a quella richiesta dalla formula $CeVO_4$ (vedi Zambonini, l. c. pag. 96).

per asportare il cloruro di sodio, dettero gr. 0,3853 La_2O_3 su gr. 0,6028 di campione; ciò corrisponde al 54,73 % La. Per il composto $LaVO_4$ si calcola La 54,51 %. Si tratta quindi dell'ortovanadato normale. Per quanto noi sappiamo, non era ancora stato studiato questo composto.

La clorovanadinite lantanifera è stata ottenuta fondendo a 1000° un miscuglio intimo di 10 gr. $Pb_3(VO_4)_2$, gr. 1 $LaVO_4$ e gr. 3 $PbCl_2$. La massa rimase a 1000° circa un'ora, dopo di che si lasciò raffreddare molto lentamente.

Ottenemmo dei cristalli prismatici mal conformati assolutamente bianchi.

L'analisi dei cristalli accuratamente scelti e lavati rivelò che contenevano l'8,39 % $LaVO_4$. Non ci fu possibile, con i mezzi di cui disponevamo fondere miscele contenenti maggiori quantità di vanadato di lantanio.

Clorovanadinite neodimifera e samarifera. — Il vanadato di neodimio fu preparato per doppio scambio fra vanadato sodico e nitrato di neodimio. È una massa rosa gelatinosa che spremuta alla pompa e seccata a 300-400° conserva il colore primitivo. Fondendo insieme gr. 4 $Pb_3(VO_4)_2$, gr. 1 $NdVO_4$ e gr. 2 $PbCl_2$ e tenendo la massa fusa per un'ora a 1000°, si ebbero, dopo lento raffreddamento, dei cristallini prismatici di vanadinite che contenevano Nd.

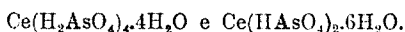
Cleve nella sua memoria sul samario ([30]) descrive un composto $Sm_2V_{10}O_{28}.24H_2O$ da lui preparato. Noi abbiamo ottenuto il vanadato di samario per sintesi diretta fondendo insieme gr. 1 di $SmCl_3$ gr. 1 di Na_3VO_4 e gr. 5 NaCl. Il forno per dimenticanza giunse a 1300°. La massa raffreddata lentamente è bianca, misti ai cristalli cubici del NaCl si osservano dei bellissimi cristallini aghiformi incolori e trasparenti, fortemente birifrangenti con estinzione parallela all'allungamento che è otticamente negativo. Dopo trattamento del prodotto con H_2O rimangono gli stessi aghetti.

Dei bei cristallini di clorovanadinite samarifera furono ottenuti fondendo alla solita temperatura una miscela intima di gr. 2 $Pb_3(VO_4)_2$ gr. 2 $PbCl_2$ e gr. 0,4 $SmVO_4$. Constatammo che i cristallini contenevano Sm, ma fummo nell'impossibilità di sceglierne una quantità sufficiente per l'analisi quantitativa.

La sintesi della clorovanadinite praseodimifera è stata già studiata da uno di noi ([31]) (G. Carobbi). Ricordiamo che si sono ottenuti cristalli contenenti il 3,34 % $PrVO_4$.

([30]) Jahresberichte, I, 489 (1885). ([31]) Clorovanadinite praseodimifera sintetica. Rend. Accad. Naz. dei Lincei, Serie 6, Vol. 1, 311 (1925).

Mimetite cerifera e neodimifera. — G. A. Barbieri e F. Calzolari [32] hanno preparato i seguenti sali cerici:

$$Ce(H_2AsO_4)_4.4H_2O \text{ e } Ce(HAsO_4)_2.6H_2O.$$

Berzelius accenna a un composto $CeH_6(AsO_4)_3$. L'arseniato di cerio è stato da noi preparato precipitando con arseniato sodico una soluzione di nitrato di cerio.

L'arseniato di neodimio lo ottenemmo precipitando con arseniato sodico una soluzione di nitrato di neodimio. Il precipitato gelatinoso di un bel colore rosa venne fuso con un eccesso di cloruro di sodio.

I cristalli sottoposti ad analisi dettero il 50,35 % Nd (gr. 0,3254 contenevano gr. 0,1911 Nd_2O_3). Si tratta dell'ortoarseniato normale, la cui formula $NdAsO_4$ richiede il 50,94 % Nd. Non ci risulta che questo composto sia stato da altri preparato [33].

La mimetite cerifera fu ottenuta tenendo per mezz'ora a 1200° un miscuglio intimo di gr. 1 di arseniato di cerio, gr. 6 $Pb_3(AsO_4)_2$ e gr. 3 $PbCl_2$. Si ebbero dei bellissimi cristallini prismatici di colore verde chiaro riuniti a fasci.

I cristallini in questione contenevano il 5,43 % Ce cioè il 17,92 $CeAsO_4$.

La mimetite neodimifera fu preparata da una miscela di gr. 1 $NdAsO_4$ gr. 6 $Pb_3(AsO_4)_2$ e gr. 3 $PbCl_2$. I cristallini prismatici erano di colore roseo. Non ci fu possibile sceglierne una quantità sufficiente per l'analisi.

Conclusioni. — Nel corso delle ricerche sopra descritte abbiamo potuto dimostrare la possibilità di esistenza di piromorfiti, vanadiniti e mimetiti contenenti elementi del gruppo del cerio quali sostituenti isomorfi del piombo. Però solo piccole quantità dei lantanidi possono sostituire il Pb nei minerali del gruppo delle piromorfiti. I limiti di solubilità si aggirano intorno al 14 % di fosfato del metallo raro per le piromorfiti. Per le vanadiniti questi limiti sono ancora più bassi. Noi

[32] Ber., 43, 2215; Chem. Zentr., 545 (1910). [33] *Marignac,* Annales de Chimie et de Phys., 3 serie, 38 1, ha preparato l'arseniato di didimio precipitando una soluzione di un saie di didimio all'ebollizione con acido arsenicico, oppure precipitando, anche a freddo, con arseniato potassico. L'analisi del precipitato ottenuto in varie condizioni (anche in soluzione acida) dava 52,94; 53,34; 53,98; 53, 50 % di DiO (egli riteneva il didimio bivalente), quantità sempre superiori a ciò che richiede l'arseniato normale.

non siamo riusciti a preparare clorovanadiniti contenenti più dell'8 % circa di vanadato del lantanide.

Nella seguente tabella sono riuniti i valori ottenuti nel presente lavoro e quelli ottenuti da Zambonini e anche da uno di noi (G. Carobbi) nello studio delle apatiti nelle quali il piombo è parzialmente sostituito dai lantanidi.

Minerale sintetico		Contenuto di terre rare [34]	Autore	
Cloroapatite	cerifera	13 % $CePO_4$	Zambonini	
»	didimifera	3 % $DiPO_4$	Zambonini	
»	samarifera	13,63 % $SmPO_4$	Carobbi	
Piromorfite	cerifera	13,45 % $CePO_4$	Carobbi	e Restaino
»	lantanifera	6,34 % $LaPO_4$	»	»
»	neodimifera	14,04 % $NdPO_4$	»	»
Vanadinite	cerifera	7,89 % $CeVO_4$	»	»
»	lantanifera	8,39 % $LaVO_4$	»	»
»	praseodimifera	3,34 % $PrVO_4$	Carobbi	
Mimetite	cerifera	17,92 % $CeAsO_4$	Carobbi	e Restaino

Le nostre indagini invogliano ad eseguire più accurate ricerche sulle piromorfiti, vanadiniti e mimetiti naturali allo scopo di determinare la diffusione che in esse possono avere gli elementi della cerite. Ciò che ci proponiamo di fare.

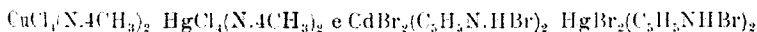
Napoli. — Istituto di Chimica Generale ed Inorganica della R. Università. Agosto 1925.

([34]) È da notarsi che i valori riportati in questa colonna sono quelli ottenuti sinora, ma non si può escludere che sia possibile ottenere apatiti, piromorfiti ecc. contenenti una maggiore quantità di terre rare.

CAROBBI G. e MARCOLONGO A. — Contributi allo studio delle relazioni di isomorfismo fra il mercurio ed i metalli del gruppo isomorfogeno del magnesio. I. L'isomorfismo del mercurio col magnesio. - (Nota preliminare).

Al gruppo isomorfogeno del magnesio appartengono in senso stretto, oltre il magnesio, lo zinco, il cadmio. il nichel, il cobalto, il ferro ferroso, il rame ed il manganese [1]. Numerose serie di composti dimostrano le strette relazioni di isomorfismo che intercedono fra questi metalli bivalenti. Citeremo la serie dei vetrioli $M^{..}SO_4.7H_2O$ (dove $M^{..}$ = Cu, Co, Ni, Zn, Mg. Cd. Mn), la serie dei solfati pentaidrati triclini, la serie isodimorfa monoclina e tetragonale dei solfati esaidrati; ed ancora il numeroso gruppo isomorfo dei solfati doppi monoclini $K_2M^{..}(SO_4)_2 6H_2O$ dove $M^{..}$ indica un metallo del gruppo isomorfogeno del magnesio, e la serie dei fosfati ed arseniati ottoidrati monoclini. Potremo poi ricordare la serie dei cloroplatinati $PtCl_6M^{..}.6H_2O$ (dove $M^{..}$ = Mg, Mn, Fe, Ni. Co, Cu, Zn, Cd), i bromati esaidrati cubici, la famosa serie dei carbonati romboedrici ed altri esempi ancora come la notissima serie dei nitrati doppi $R^{...}_2R^{..}_3(NO_3)_{12}.24H_2O$, dove $R^{...}$ = Ce, La, Nd, Pr, Sa ecc., Bi. $R^{..}$ = un metallo del gruppo isomorfogeno del magnesio.

Però, benchè il mercurio appartenga, per consenso generale, al 2° gruppo del sistema periodico, e faccia parte, anzi di uno stesso sottogruppo con lo zinco e col cadmio, esempi sicuri di composti isomorfi del mercurio e degli altri elementi del gruppo isomorfogeno del magnesio sono assai rari. Interessanti sono, per esempio, le due coppie di composti:

$CuCl_4(N.4CH_3)_2$ $HgCl_4(N.4CH_3)_2$ e $CdBr_2(C_5H_5N.HBr)_2$ $HgBr_2(C_5H_5NHBr)_2$

rombici i due primi, e triclini i secondi. Si tratta di composti complessi, i quali non hanno eccessivo interesse per le questioni di isomorfismo, potendo quest'ultimo essere determinato dal numero cospicuo di atomi

[1] Dopo le ricerche di A. Piccini ed L. Marino (Z. anorg. Chem., 32, 55(1902), noi possiamo considerare come appartenente al gruppo isomorfogeno del magnesio anche il vanadio bivalente. Quei due valenti chimici sono infatti riusciti a preparare il solfato di vanadio epatidrato $VSO_4.7H_2O$ ed hanno dimostrato che esso è capace di dare cristalli misti con $MgSO_4.7H_2O$ e con $FeSO_4.7H_2O$.

che rimangono immutati, e costituiscono la base fondamentale della struttura cristallina.

Nei composti semplici, l'isomorfogenismo del mercurio con gli altri elementi del suo gruppo di solito non appare. Potrebbe, tuttavia, la mancanza di isomorfismo essere solo apparente, e trattarsi, invece, di isopolimorfismo. Che così sia davvero, è reso probabile dagli studi recenti eseguiti sulla metacinnabarite, HgS, cubica esacistetraedrica, la quale, in base agli studi röntgenografici di W. M. Lehmann (2) è risultata appartenente al gruppo della blenda, risultando, così, accertato l'isomorfismo delle fasi cubiche esacistetraedriche dei due composti ZnS e HgS.

Appariva non privo di interesse intraprendere nuove ricerche sperimentali atte a farci meglio conoscere i limiti entro cui i composti del mercurio bivalente possono essere isomorfi con i corrispondenti composti dei metalli del gruppo del magnesio, tanto più che vari sali, in cui mercurio e metalli del gruppo sopra citato entrano in rapporti stechiometrici fissi parlano contro l'isomorfismo in questione. Basterà citare fra i sali dove entra il magnesio: i cloruri doppi $MgHgCl_4 6H_2O$ (3), $MgHg_3Cl_8 5$ o $6H_2O$ (4), alcuni bromuri doppi e gli ioduri $MgHg_2J_6$ (5), $MgHg_2J_6$ con 7 e con $9H_2O$ (6), nonche vari cianuri e solfocianuri doppi (7) ed altri composti ancora.

In questa prima nota trattiamo molto brevemente dell'isomorfismo del mercurio col magnesio, questione che presenta speciale interesse per la posizione del magnesio e anche del berillio nel sistema periodico.

Il 2° gruppo del sistema periodico si divide, com'è noto, in due sottogruppi. Al primo di questi sottogruppi appartengono i metalli alcalino terrosi Ca, Sr, Ba; al secondo lo zinco, il cadmio ed il mercurio; i chimici non sono però d'accordo se il Be ed il Mg che sono i primi due elementi del 2. gruppo appartengano al sotto-gruppo dei metalli alcalino terrosi oppure a quello dello zinco. Paneth (8) ha di recente considerato questi ultimi due elementi come appartenenti al gruppo degli alcalino terrosi. Il Pfeiffer (9) ammette invece che il Be ed il Mg appartengono al gruppo dello zinco, cadmio e mercurio. Il primo si fonda essenzialmente sulle strutture atomiche di Bohr, il secondo sui caratteri chimici. E' certo, che la struttura atomica del magnesio è del tipo

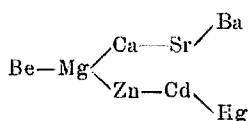
(2) Z. fur Kristall., **60**, 379 (1924). (3) V. *Bonsdorff* Pogg., **17**, 133 (1829). (4) *Swan*, J. Am. Chem. Soc., **20**, 630 (1898). (5) *Boullang*, Ann. Chim. Phys., **34**, 344 (1827). (6) *A. Duboin*, Compt. rend., **142**, 1338 (1906). (7) *Th. Nordström*, Berichte, **4**, 989 (1871). (8) Z. angew Chem., **36**, 407 (1923). (9) Z. angew Chem., **37**, 41 (1924).

di quelle del calcio, dello stronzio e del bario, e si differenzia invece, da quelle dello zinco e del cadmio, come risulta dal seguente confronto:

N/n_k	1_1	$2_1\ 2_2$	$3_1\ 3_2\ 3_3$	$4_1\ 4_2\ 4_3\ 4_4$	$5_1\ 5_2\ 5_3\ 5_4\ 5_5$	$6_1\ 6_2\ 6_3\ 6_4\ 6_5\ 6_6$
12 Mg	2	4 4	2			
20 Ca	2	4 4	4 4	2		
38 Sr	2	4 4	6 6 6	4 4	2	
56 Ba	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	2
30 Zn	2	4 4	6 6 6	2		
48 Cd	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2	

(N è il numero d'ordine, n il numero di quanta principali e k quello degli accessori).

E' anche certo che, dal punto di vista chimico, il magnesio presenta somiglianze maggiori con lo zinco, anzichè col calcio. Dal punto di vista dell'isomorfismo, poi, non vi è dubbio che Mg, Zn, Cd siano isomorfogeni, mentre relazioni assai meno spiccate esistono fra Mg e Ca. Recentemente, il prof. Zambonini ed uno di noi [10] hanno posto fuori dubbio l'appartenenza del Be al gruppo isomorfogeno del magnesio, e l'eventuale esistenza di composti nei quali $Mg^{\cdot\cdot}$ e $Hg^{\cdot\cdot}$ sono vicarianti, tenderebbe appunto, a rendere sempre più probabile l'appartenenza del Mg al sottogruppo del Zn, Cd, Hg anzichè a quello del Ca, Sr, Ba. E' verosimile, per altro, che meglio abbia rappresentato lo stato delle cose il Thomsen, nella sua particolare disposizione del sistema naturale degli elementi:

```
                      Ba
             Ca——Sr/
Be—Mg<
             Zn—Cd\
                      Hg
```

Si dà, così, ragione sia delle somiglianze di struttura atomica fra Mg e Ca, sia di quelle chimiche e di isomorfogenismo che legano Mg, Zn e Cd e, possiamo ora dire con maggiore certezza dopo le nostre ricerche, anche Hg.

[10] Rend. Accad. Lincei [5], 33, 218 (1924).

Cristalli misti $Mg_3La_2(NO_3)_{12}.24H_2O$ — $Hg_3La_2(NO_3)_{12}.24H_2O$.

A noi è sembrato che un campo opportuno per le nostre ricerche fosse costituito dai nitrati doppi del tipo $2R^{\cdot\cdot\cdot}(NO_3)_3 3R^{\cdot\cdot}(NO_3)_2 24H_2O$ dove $R^{\cdot\cdot}$ = un metallo del gruppo isomorfogeno del magnesio e $R^{\cdot\cdot\cdot}$ = Ce, La, Nd, ecc., ed anche Bi.

I sali di questa serie sono stati preparati da vari autori ([11]), uno di noi ha di recente preparato i composti di rame e di cadmio (l. c.).

Il composto $2La(NO_3)_3 3Mg(NO_3)_2 24H_2O$ è stato usato dal prof. Zambonini e da uno di noi ([12]) per dimostrare l'isomorfismo del berillio col magnesio.

Vari tentativi che noi abbiamo fatto per preparare il composto $2La(NO_3)_3 3Hg(NO_3)_2 24H_2O$ sono riusciti infruttuosi. Abbiamo cercato allora di stabilizzare il composto in questione nei cristalli misti con l'altro $2La(NO_3)_3 3Mg(NO_3)_2 24H_2O$. A gr. 40 del nitrato doppio La—Mg, preparato a parte, si aggiunsero gr. 17 di $Hg(NO_3)_2$ e gr. 3,8 $La(NO_3)_3$ ([13]); la soluzione, fatta con acido nitrico di densità 1,3, fu svaporata a blando calore fino a cristallizzazione incipiente. Raffreddando rapidamente si ebbe allora un primo deposito costituito dai caratteristici cristalli scalenoedrici trigonali del sale doppio 2 : 3 : $24H_2O$. I cristalli erano molto tabulari secondo la base {111} {0001}. Al microscopio, taluni cristalli meno tabulari, si presentavano anche poggiati su facce di romboedro. Sono otticamente uniassici negativi. L'analisi di un campione di questo deposito accuratamente pestato ed asciugato dimostrò che i cristalli in questione contenevano il 3,63 % del composto $2La(NO_3)_3 3Hg(NO_3)_2 24H_2O$ (grammi 1,7000 dettero gr. 0,0300 HgS e gr. 0,3366 La_2O_3) ([14]).

Il segno ottico dei cristalli puri del nitrato doppio La—Mg è pure negativo (Des Cloizeaux) ([15]).

Un secondo deposito anch'esso assolutamente omogeneo e costituito da cristalli assai deliquescenti con lo stesso *habitus* e le stesse caratte-

([11]) Vedi *G. Carobbi*, Sui nitrati doppi dei metalli del gruppo del cerio col rame e col cadmio. Rend. Accad. Lincei [5], **33**, 246 e 322 (1924). ([12]) *Zambonini F.* e *Carobbi G.*, (l. c.). ([13]) Il nitrato di lantanio da noi usato era esente da cerio, ma un po' impuro di neodimio e praseodimio, ciò non ha alcuna importanza, per il fine che si propongono queste ricerche, perciò non abbiamo creduto necessario usare del lantanio puro ([14]) Il mercurio veniva dosato precipitandolo come solfuro e usando tutte le precauzioni che consiglia Treadwell. Il lantanio veniva separato dal magnesio mediante varie precipitazioni con idrossido di NH_4 e cloruro ammonico. ([15]) Ann. d. mines, **14**, 352 (1858).

ristiche del precedente fu sottoposto ad analisi. I cristalli misti contenevano il 6,7 % del sale $2La(NO_3)_3 3Hg(NO_3)_2 24H_2O$, infatti gr. 0,7268 dei cristalli in questione dettero gr. 0,0166 HgS e gr. 0,1482 La_2O_3 da cui si calcola La % 17,39 (il composto di Mg e La puro richiede il 18,20 % La). E' da notarsi che il campione per l'analisi veniva prima osservato al microscopio per assicurarsi dell'assoluta omogeneità, dopo di che i cristalli venivano frantumati ed asciugati a lungo fra carta bibula al fine di asportare ogni eventuale inclusione di acque madri.

Dalla stessa soluzione madre, sempre svaporando a lieve calore fino a cristallizzazione incipiente e raffreddando quindi rapidamente, si ottennero altri due depositi che contenevano il 9,1 % ed il 9,5 % rispettivamente del composto $La_2Hg_3(NO_3)_{12}24H_2O$.

Infatti gr. 0,4406 dei cristalli del 3° deposito dettero gr. 0,0136 HgS e gr. 0,0930 La_2O_3 e gr. 0,3300 dei cristalli del 4° deposito dettero gr. 0,0106 HgS e gr. 0,0674 La_2O_3. Da cui si calcola:

	La %	Hg %	$La_2Hg_3(NO_3)_{12}24H_2O$ %
3° deposito	18,00	2,66	9,09
4° »	17,41	2,78	9,46

Ricordiamo che per il composto puro $La_2Mg_3(NO_3)_{12}24H_2O$ si calcola La % 18,20 ([16]).

I cristalli misti di questi due depositi presentavano le stesse caratteristiche dei precedenti. Erano quasi sempre tabulari con contorno esagonale, spesso con tre lati alterni più sviluppati. Abbiamo potuto constatare il carattere ottico uniassico negativo senza anomalie ottiche ciò che è importante dal punto di vista dell' isomorfismo, perchè è noto che molte volte, quando le strutture cristalline non sono ben corrispondenti, compaiono nei cristalli misti forti anomalie ottiche.

Le fig. 1 e 2 dànno un'idea dell'aspetto dei cristalli di questi depositi. In esse è assai evidente l'habitus molto tabulare con contorno esagonale. Al centro della figura 2 si osservano due cristalli sovrapposti. In quello superiore sono assai evidenti tre lati alterni più sviluppati (ciò che conferma ancora il carattere trigonale) e un maggiore sviluppo delle facce del romboedro {100}.

([16]) Per tutti questi calcoli si deve tener presente che mentre si è considerato La = 138,9 effettivamente, come abbiamo già accennato, nei nostri composti si tratta di un lantanio come peso atomico un po' più elevato perchè impuro di neodimio e praseodimio.

Vari tentativi fatti per ottenere cristalli misti con maggior quantità del composto di mercurio non dettero risultati positivi. Possiamo quindi affermare che nelle nostre condizioni sperimentali la solubilità

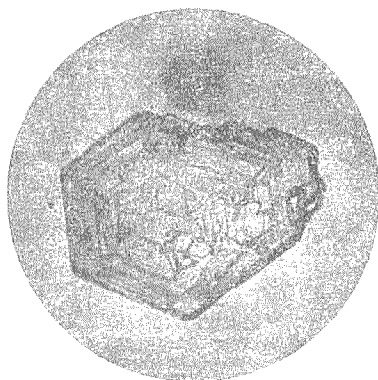
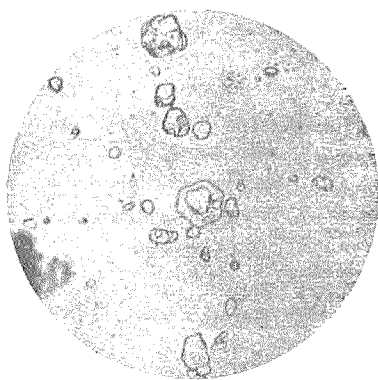



Fig. 1. Fig. 2.

allo stato solido fra i due composti $La_2Hg_3(NO_3)_{12}.24H_2O$ e $La_2Mg_3(NO_3)_{12}.24H_2O$ è limitata a cristalli misti contenenti non più del del 10 % circa del composto di mercurio.

Soluzioni solide fra i composti $Bi_2Hg_3(NO_3)_{12}.24H_2O$ **e** $Bi_2Mg_3(NO_3)_{12}.24H_2O$.

Allo scopo di estendere le presenti ricerche sull'isomorfismo fra Mg e Hg, ho preso in considerazione la preparazione di cristalli misti fra altri sali dei due metalli sopra citati. Ho scelto un composto analogo a quello usato nelle esperienze precedenti e precisamente i nitrati dello stesso tipo contenenti il Bi al posto delle terre rare.

Il composto $Bi_2Mg_3(NO_3)_{12}.24H_2O$ e tutti gli analoghi nei quali il magnesio è sostituito da un metallo del suo gruppo isomorfogeno sono stati preparati da Urbain e Lacombe [17].

I sali di questa serie costituiscono il più bell'esempio di isomorfismo fra il bismuto e le terre rare, dopo quello dei solfati e dei nitrati neutri studiati da Göste Bodman [18].

[17] Compt. rend., **137**, 568 (1903). [18] Berichte, **31**, 1237 (1898); Z. anorg. chem., **27**, 254 (1901).

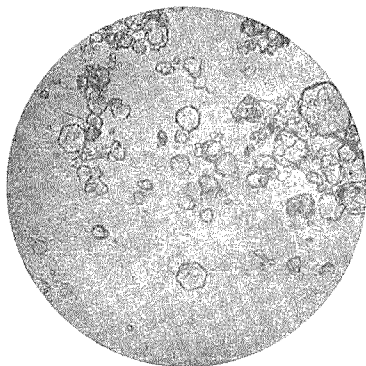
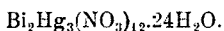
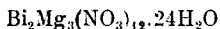
Noi abbiamo prima preparato il composto puro di Bi e Mg seguendo le indicazioni di Urbain e Lacombe. Abbiamo constatato che i cristalli ottenuti erano del tipo solito e avevano un peso specifico di 2,32.

Per la preparazione dei cristalli misti abbiamo sciolto a freddo in acido nitrico di densità 1,3 gr. 60 del nitrato doppio di Bi e Mg, gr. 10 di $Bi(NO_3)_2$ e gr. 12 $Hg(NO_3)_2$.

Ponendo il liquido a svaporare su H_2SO_4 concentrato a pressione ridotta, si ebbe, dopo vari giorni un primo deposito costituito da bei cristallini trigonali, tabulari, secondo la base, otticamente uniassici negativi senza anomalie ottiche.

Fig. 3.

I cristalli in questione furono spremuti alla pompa, pestati e asciugati bene fra carta bibula al fine di asportare ogni eventuale inclusione di acque madri.

Un campione di cui con l'analisi microscopica se ne era preventivamente accertata l'assoluta omogeneità fu sottoposto ad analisi. Data la difficoltà che presenta la separazione Bi — Hg, preferimmo dosare il Mg. Dalla soluzione nitrica si eliminava il Bi ed il Hg con H_2S e nel filtrato si dosava il Mg precipitandolo come fosfato ammonico magnesiaco e pesandolo come pirofosfato. Gr. 1,4918 di cristalli ben scelti, dettero gr. 0,2558 di $Mg_2P_2O_7$. Ciò corrisponde all'85,61 % del composto di magnesio nei cristalli misti e quindi al 14,39 % del composto:

$$Bi_2Hg_3(NO_3)_{12}.24H_2O.$$

Svaporando le acque madri a pressione ridotta su H_2SO_4 conc. si ebbe un altro deposito di grossi cristalli eguali ai precedenti sempre tabulari, uniassici negativi (fig. 3). Un campione assolutamente omogeneo di cristalli fu pestato, bene asciugato fra carta per asportare eventuali inclusioni di acque madri e poi analizzato. Gr. 1,9706 dettero gr. 0,2944 $Mg_2P_2O_7$ cioè i cristalli misti contenevano il 74,57 % del composto:

$$Bi_2Mg_3(NO_3)_{12}.24H_2O$$

e quindi, per differenza, il 25,43 % del composto $Bi_2Hg_3(NO_3)_{12}.24H_2O$.

Non siamo riusciti ad ottenere altri depositi omogenei contenenti cristalli misti con maggior quantità del composto di mercurio. Ci proponiamo però di riprendere in esame la questione in un periodo di tempo in cui la temperatura ambiente sia assai più bassa, giacchè come già ha avuto occasione di osservare uno di noi, questo tipo di composti, così deliquescenti, non si riesce ad ottenerli con temperatura ambiente elevata.

Dei cristalli dell'ultimo deposito (contenenti il 25,43 °/₀ di $Bi_2Hg_3(NO_3)_{12}.24H_2O$), ne abbiamo voluto determinare il peso specifico. Servendoci dello joduro di metilene successivamente diluito con toluene e della bilancia di Westphal abbiamo trovato il valore 2,81. Urbain e Lacombe (l. c.) per il composto di magnesio e bismuto puro hanno trovato 2,32.

Concludendo, le nostre ricerche hanno assodato la possibilità d'esistenza di soluzioni solide fra i composti:

a) $Hg_3La_2(NO_3)_{12}.24H_2O$ e $Mg_3La_2(NO_3)_{12}.24H_2O$ contenenti fino a circa il 10 °/₀ del composto di mercurio;

b) $Hg_3Bi_2(NO_3)_{12}.24H_2O$ e $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12}.24H_2O$ contenenti fino al 25 °/₀ del composto di mercurio.

Napoli. — **Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1925.**

CAROBBI G. — Sui cromati doppi delle terre rare coi metalli alcalini. — Nota II. Cromati doppi di lantanio e ammonio (¹).

Proseguendo nelle mie ricerche sistematiche sui cromati doppi che i metalli delle terre rare formano con quelli alcalini ho intrapreso lo studio delle reazioni che avvengono a 25° fra il cromato di lantanio ed il cromato di ammonio in presenza di acqua. Le nostre conoscenze su questi cromati doppi sono, come già ho accennato nella prima nota, molto frammentarie ed incomplete. Nel caso speciale dei cromati doppi con l'ammonio, non mi risulta che ne siano stati mai preparati.

(¹) Vedi *Carobbi G.*, Sui cromati doppi delle terre rare coi metalli alcalini. I. Cromati doppi di lantanio e potassio. — Rend. R. Accad. Naz. Lincei [5]. 33, 416 (1924).

Per altro è ben noto che i composti di ammonio dànno in soluzione l'ione (NH_4) che si comporta in modo identico all'ione $K^{\cdot}$, era quindi opportuno lo studio dei cromati doppi che le terre possono formare anche con l'ammonio. Al fine di poter confrontare i risultati ottenuti nei vari lavori, i metodi sperimentali usati nelle ricerche quì descritte sono stati rigorosamente gli stessi di quelli del precedente lavoro.

In bevute a tappo smerigliato si poneva l'acqua e le diverse quantità di cromato di lantanio e di cromato di ammonio finemente pestati. Il tutto veniva posto in un ampio termostato a 25°, dove le bevute ruotavano continuamente.

Il cromato d'ammonio usato è stato fornito dalla Ditta De Häen. Con due dosaggi di cromo eseguiti per via volumetrica, titolando con tiosolfato normale decimo la quantità di iodio messa in libertà dal cromato, mi sono assicurato che il composto corrispondeva alla formula $(NH_4)_2CrO_4$. Infatti:

trov. $^0/_0$: CrO_4 33,82 — 33,90.

per $(NH_4)_2CrO_4$ calc. : 34,21.

A proposito del cromato di lantanio giova accennare che dopo la pubblicazione della mia prima nota sui cromati doppi, H. T. Stanley Britton [2], ha pubblicato i risultati dei suoi studi sui cromati normali di alcuni lantanidi [3]. Egli ha preparato i cromati normali ottoidrati dei metalli del gruppo del cerio ed un cromato doppio $K_2CrO_4.La_2(CrO_4)_3.6H_2O$. Dalle mie ricerche risulta che a 25° il cromato doppio di lantanio e potassio 1 : 1 è diidrato; suppongo quindi che lo studioso inglese abbia operato ad un'altra temperatura, probabilmente più bassa.

Subito dopo la pubblicazione di Britton, il prof. Zambonini ed io [4] abbiamo reso note le nostre indagini sui cromati dei metalli del gruppo del cerio, che avevamo iniziate fin dall'inverno 1923-24.

Il cromato di lantanio che è servito per l'esperienze che descrivo in questa nota, è stato preparato secondo quanto consiglia Britton, sciogliendo cioè l'ossido di lantanio in acido cromico e provocando la precipitazione per aggiunta di un cromato. Io ho provocato la separazione dei cristallini del composto $La_2(CrO_4)_3.8H_2O$ per aggiunta di una soluzione di cromato d'ammonio invece che di cromato di potassio, e questo

(2) Chem. Soc., **125**, 1875 (1924). (3) Per il nome *Lantanidi* vedi V. M. Goldschmidt, F. Ulrich e T. Barth. Zur Krystallstruktur' der Oxide der seltenen Erdmetalle « Norske Videnskaps-Akad. i Oslo. I. Matem-Nat Klasse » 1925, n. 5.
(4) *Zambonini* e *Carobbi*, Contributi allo studio dei cromati dei metalli del gruppo del cerio. Rend. R. Accad. Scienze Fisiche e Mat. Napoli [3], **31**, 17 (1925).

allo scopo di non inquinare il precipitato con cromato di potassio che avrebbe poi potuto influire sul risultato delle esperienze.

Le bevute venivano tolte dal termostato dopo 20-25 giorni. Il corpo di fondo veniva separato dalla fase liquida per filtrazione alla pompa su filtro di « Alundum ». L'analisi veniva condotta come segue: su un campione pesato della fase liquida si dosava l'ammonio distillando in presenza di soda caustica e raccogliendo il distillato in una bevuta munita di un tubo di Peligot. Nella bevuta si poneva una quantità nota di acido cloridrico normale e dopo la distillazione si titolava l'eccesso di acido con soda normale. Con lo stesso metodo si dosava l'ammonio su un campione del corpo di fondo.

Il cromo è stato sempre dosato volumetricamente titolando con tiosolfato N/10 l'iodio messo in libertà dal cromato in ambiente acido per acido cloridrico. Il lantanio nella fase solida si dosava precipitandolo con acido ossalico in ambiente neutro o molto leggermente acido [5]. Nella fase liquida non era mai presente lantanio.

Lo studio della parte che a me interessa dal sistema ternario $La_2(CrO_4)_3-(NH_4)_2CrO_4-H_2O$ viene complicato dalla alterazione che subisce il cromato di ammonio in soluzione acquosa. Secondo Jäger e Krüss [6] il cromato di ammonio si può ottenere difficilmente allo stato puro, giacchè l'acqua lo decompone con formazione di bicromato. Gli studiosi citati hanno ottenuto degli aghetti color giallo-oro di cromato neutro d'ammonio raffreddando una soluzione soprassatura ottenuta trattando dell'acido cromico esente di acido solforico con ammoniaca in eccesso.

Il cromato d'ammonio si decompone anche stando all'aria sebbene molto lentamente. Dopo averlo lasciato all'aria per 14 giorni Jäger e Krüss trovarono che dava un residuo di Cr_2O_3 del 55,93 % mentre per il cromato normale si calcola 50,15 % e per il bicromato 60,47 %. Molto più rapidamente (sempre secondo Jäger e Krüss), si decompone per riscaldamento, come appare dalla seguente tabella:

Dopo due ore di essiccamento a	Per calcinazione si ha un residuo dal
50-55°	50.59 %
75-80°	60,18 %
100-115°	60,27 %

(5) Anche Britton (loc. cit.), ha usato questo metodo che è molto più comodo della fusione con carbonato sodico. Già nella precedente nota ho accennato ai buoni risultati che così si ottengono. Il precipitato è cristallino, facilmente filtrabile e lavabile. mentre l'ossido ottenuto per fusione con carbonato sodico, difficilmente si riesce a purificarlo per lavaggio con H_2O, occorre sempre ridisciogliérlo in un acido e riprecipitare il lantanio con acido ossalico, previa neutralizzazione della soluzione con ammoniaca. (6) Ber., 22, 2032 (1889).

A 100–105° si ha quindi trasformazione completa in bicromato, per il quale si calcola un residuo alla calcinazione del 60,47 %.

Nel corso delle presenti indagini ho potuto anch'io osservare la trasformazione studiata dai due chimici sopra citati.

Come appare dalle analisi dei prodotti delle varie esperienze il cromato d'ammonio reagisce col cromato normale di lantanio con formazione di un cromato doppio neutro normale che non si altera rimanendo a contatto della soluzione di cromato d'ammonio; ma ogni qualvolta rimanga un eccesso di cromato d'ammonio, questo, col tempo, si trasforma in bicromato.

Nella seguente tabella I sono riassunti i risultati dell'analisi dei prodotti delle varie esperienze.

TABELLA 1.

Numero dell'esperienza	Composiziono della fase liquida			Composizione del corpo di fondo						Costituenti del corpo di fondo
	$(NH_4)_2CrO_4$ %	H_2O %	$\frac{(NH_4)_2CrO_4}{H_2O}$	La %	(NH_4) %	CrO_3 %	Cr_2O_7 %	H_2O %	$\frac{La_2(CrO_4)_3}{(NH_4)_2CrO_4}$	
1	11,7	98.29	0,017	27,16	7,82	56,06	—	8,96	1,85	1—3—5 + + $La_2(CrO_4)_3.8H_2O$
2	5,06	94.94	0,053	23,94	10,11	58,57	—	7,38	1,27	
3	6,20	93.80	0,066	24,14	10,00	60.00	—	5,86	1,29	
4	10,70	89,30	0,120	24,17	9,90	58,88	—	7,05	1,30	
5	17.11	82.89	0,206	24,21	8,91	59,43	—	7,45	1,45	1—3—5
6	21,10	78,90	0,262	29 29	9,36	59,39	—	6,96	1,39	
7	21,85	78 15	0,280	24,18	8,94	59,91	—	6,97	1,44	
8	23.22	76,78	0,302	24.27	9,61	59,19	—	6.73	1 38	
	NH_4 — Cr									
9	6,11 — 9,33	—	—	17,60	11,52	44,06	21,47	5,35	—	1—3—5 +
10	9,13 — 6,06	—	—	7,49	14,19	18,75	56,64	2,93	—	+ $(NH_4)_2Cr_2O_7$

Composizione teorica del composto $La_2(CrO_4)_3.3(NH_4)_2CrO_4.5H_2O$.

La 23,71 NH_4 9,23 CrO_4 59,37 H_2O 7,69.

Nella fig. 1, sono rappresentati col metodo descritto da Lash Miller e Kenrich ([7]) e da Allan ([8]), già usato nella precedente nota, i risultati ottenuti nelle varie esperienze.

([7]) J. physical chem., 7, 259 (1903). ([8]) J. Am. chem. Soc., 25, 307 (1901).

Dalla rappresentazione grafica e anche dalle analisi (basta osservare, per es., le percentuali di La trovate) risulta evidente che a 25° si forma un solo composto $La_2(CrO_4)_3.3(NH_4)_2CrO_4.5H_2O$ che abbiamo indicato con 1-3-5.

E' un sale di un colore giallo-marrone in massa, microcristallino, Al microscopio si presenta sotta forma di granuletti birifrangenti alcuni con struttura nettamente sferulitica e bellissime croci nere. E' solubile

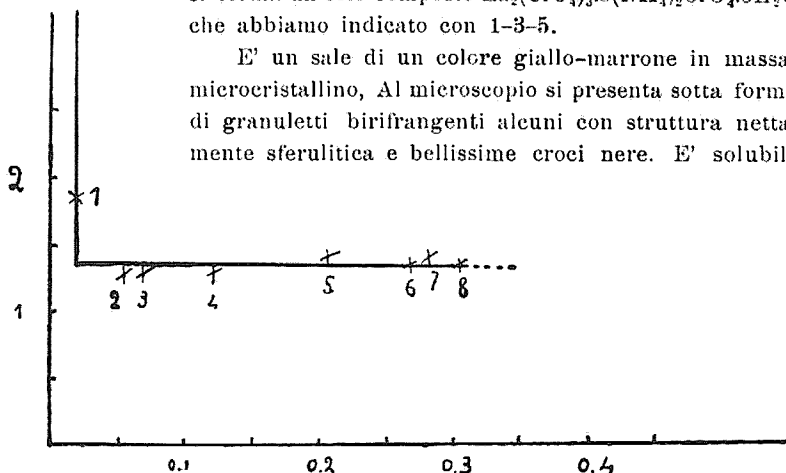



Fig. 1.

in moltissima H_2O e molto facilmente si scioglie per aggiunta di poche gocce di un acido minerale.

Nel corpo di fondo della esperienza N. 1 è presente oltre il composto 1-3-5, il cromato di lantanio ottoidrato. Con l'aiuto del microscopio si sono infatti potute facilmente individuare (mescolate ai soliti granuletti birifrangenti) delle bacchettine trasparenti, birifrangenti, di colore giallo-chiaro, con estinzione parallela all'allungamento e con debole pleocroismo costituite senza dubbio dal sale $La_2(CrO_4)_3.8H_2O$ preparato da Britton (l. c.) che presenta infatti queste caratteristiche ([9]). Nelle esperienze 2-3-4-5-6-7-8 è presente il solo composto 1-3-5, come risulta anche dall'analisi microscopica. Nelle esperienze 9 e 10 sono presenti oltre ai soliti granuli birifrangenti dei grossi cristalli rossastri appiattiti di bicromato d'ammonio. Il cromato di ammonio che doveva trovarsi in eccesso nella fase solida di questa esperienza ha subito completamente la trasformazione in bicromato secondo quanto abbiamo accennato in principio di questa nota.

Al microscopio non si scorge la minima traccia dei cristalli del cromato normale. Il cromato normale di ammonio è stato misurato da

([9]) Vedi *Zambonini* e *Carobbi*, Rend. Accad. Scienze Fis. e Mat., Napoli [3], 31 17 (1925).

W. Muthman nel laboratorio del prof. Groth, cristallizza nel sistema monoclino; i cristalli di un bel colore giallo-oro sono prismatici, assai allungati secondo l'asse *b* e presentano estinzione parallela all'allungamento. Il bicromato cristallizza pure nel sistema monoclino; ma i cristalli di colore rosso-aranciato, sono appiattiti secondo il pinacoide {001} [10], hanno come forma laterale dominante {111} ed estinguono parallelamonte alle diagonali della base.

I due tipi di cristalli sono, quindi, facilmente individuabili al microscopio oltre che per il colore, anche per le loro proprietà ottiche.

Del resto che si tratti di bicromato è anche confermato dall'analisi. Infatti, per es., nella esperienza 9 considerando che tutto il La (17.60 %) entra a far parte del sale 1-3-5 e calcolando l'eccesso di NH_4 e di cromo presenti, legati sotto forma di bicromato, si ha per differenza H_2O % 5.35 ed infatti a 17,60 di La per il composto 1-3-5 deve corrispondere 5,71 % H_2O (il bicromato di NH_4 cristallizza anidro). Così nella esperienza 10. I due punti corrispondenti alle esperienze 9 e 10 non sono rappresentabili sulla curva giacchè interviene, nel sistema, un nuovo componente: il bicromato di NH_4 nella fase liquida si hanno, poi, pure delle alterazioni. In queste due ultime esperienze si hanno, però, nella fase liquida, praticamente, le stesso percentuali di NH_4 e di Cr.

Anche le fasi liquide delle altre esperienze si alterano col tempo. Il sale doppio è però assai stabile: tenuto all'aria non svolge affatto ammoniaca e anche dopo diversi mesi si sono ottenuti in vari dosaggi di cromo dei valori perfettamente corrispondenti a quelli calcolati per il composto 1-3-5.

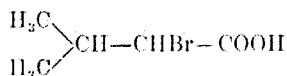
Mi è grato ringraziare la Sig.na Scarangella, laureanda, che con grande cura mi ha coadiuvato nelle analisi occorrenti per il presente lavoro.

Napoli. — **Istituto di Chimica Generale ed Inorganica della Regia Università**
Agosto 1925.

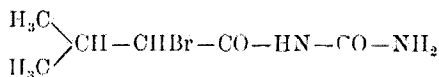
[10] *Rammelsberg.* Poggendorffs Ann. d. Phys., **118**, 158 (1863).

BERLINGOZZI S. e FURIA M. — Scissione dell'acido α-bromo-iso-valerianico nei suoi antipodi ottici.

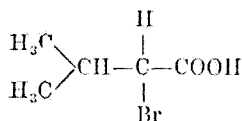
Nel 1892 Scheichler ([1]) per azione del bromo e del fosforo sull'acido isovalerianico ottenne il bromuro di α-bromo-isovalerile, e per saponificazione di questo il corrispondente acido α-bromo-isovalerianico:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH-CHBr-COOH$$

il quale fu poi oggetto di numerose ricerche chimiche e farmacologiche. Specialmente il suddetto bromuro per la facile sostituibilità dei suoi atomi di bromo si prestava assai bene alla preparazione di vari tipi di derivati.

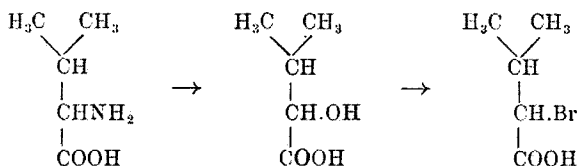
Per la nota azione farmacologica degli acidi valerianici in genere venne studiato sotto questo riguardo, ed acquistò ben presto notevole importanza, anche l'acido α-bromo-isovalerianico di cui ebbero impiego terapeutico gli eteri del mentolo, del terpinolo, del borneolo, e più ancora i derivati α-bromo isovalerilici di alcune basi come la fenetidina, l'ammino-antipirina e di alcuni acidi come l'acido salicilico. Ma fra i derivati dell'acido α-bromo isovalerianico quello che ottenne un maggior successo nel campo dell'applicazione terapeutica, fu indubbiamente la monoureide:

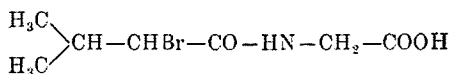
$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH-CHBr-CO-HN-CO-NH_2$$

brevettata dalla Casa Knoll ([2]) e proposta come ipnotico sotto il nome di *bromural* ([3]).

La configurazione dell'acido α-bromo-isovalerianico contenente un atomo di carbonio asimmetrico:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOH$$

([1]) Ann., 267, 115 (1892). ([2]) D. R. P. 185962. ([3]) *Zernik*, C. II, 2070 (1907); *Saam*, P. C. H., 48, 143; *Rabow*, Ch. Z., 33, 395.

fà prevedere l'esistenza dei due composti enantiomorfi e della forma racemica. Il prodotto ottenuto da Scheichler corrisponde naturalmente alla forma racemica, la quale non è stata ancora scissa nei due antipodi ottici. Di questi soltanto il destrogiro fu ottenuto per via indiretta da E. Fischer ([4]) che lo preparò partendo dalla l-valina:

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ CH.Br \\ | \\ COOH \end{array}$$

Questo acido α-bromo-isovalerianico destrogiro fonde a 43°,5 (il racemico fonde a 44°) e mostra in soluzione benzenica $[\alpha]_D^{20} = + 22°,8$ mentre in soluzione acquosa si ha $[\alpha]_D^{20} = + 9°$. Per azione dell'ammoniaca esso dà la l-valina; ma si ottiene la d-valina se, partendo dall'acido d-α-bromo-isovalerianico, si prepara la bromo-isovaleril-glicina.

$$\begin{array}{l} H_3C \diagdown \\ \qquad\quad CH-CHBr-CO-HN-CH_2-COOH \\ H_3C \diagup \end{array}$$

la si trasforma nell'ammino-isovaleril-glicina e si saponifica questa con acido cloridrico ([5]). L'acido d-α bromo-isovalerianico dà con idrato potassico o con idrato d'argento un acido attivo α-ossi-isovalerianico che in soluzione alcalina è destrogiro.

A noi è parso opportuno tentare la scissione dell'acido α-bromo-isovalerianico nelle due varietà enantiomorfe ed ottenere di queste i derivati, perchè riteniamo tali composti specialmente adatti allo studio delle relazioni fra asimmetria molecolare ed azione farmacologica; studio che appare sempre più interessante dopo la scoperta della grande diversità di azione negli stereoisomeri dell'adrenalina, della cocaina e di altri composti. Abbiamo perciò prima di tutto tentata la scissione per mezzo di alcaloidi otticamente attivi. La chinina e la cinconina dànno con l'acido α bromo-isovalerianico sali assai solubili e poco suscettibili di frazionamento per cristallizzazione. Migliori risultati abbiamo invece ottenuti con la brucina la quale già in altri casi consimili ha servito

([4]) Ber., 41, 890. ([5]) Cfr. Ber., 41, 2892.

in modo sodisfacente [6]. Essa fornisce α-bromo-isovalerianati ben cristallizzabili, dei quali il più difficilmente solubile in acqua corrisponde all'acido destrogiro che può così ricavarsi abbastanza puro mentre dal sale più solubile si ottiene non completamente puro l'acido levogiro.

Oltre alla scissione dell'acido α-bromo-isovalerianico nei suoi antipodi ottici abbiamo voluto tentare la preparazione di derivati riferibili agli antipodi stessi partendo dal bromuro di α bromo isovalerile inattivo, copulandolo con la l-asparagina. Così, acilando questo amminoacido a freddo col metodo di Schotten-Baumann, siamo arrivati alla bromo-isovaleril-l-asparagina la quale assai facilmente si può scindere nella d-α-bromo-isovaleril-l-asparagina e nella l-α-bromo isovaleril-l-asparagina, sia per cristallizzazione frazionata dall'acqua, sia (con risultati anche migliori) per precipitazione frazionata.

I due composti mostrano il seguente potere rotatorio:

l-α-bromo-isovaleril-l-asparagina $[\alpha]_D^{20} = -18^0{,}45$

d-α-bromo-isovaleril-l-asparagina $[\alpha]_D^{20} = +8^0{,}6$.

PARTE SPERIMENTALE.

Scissione dell'acido α-bromo-isovalerianico negli antipodi ottici. — Gr. 7,7 di acido e gr. 21,5 di brucina (calc. 20) vengono sciolti insieme in 1250 cc. di acqua sbattendo energicamente e mantenendo la temperatura intorno ai 30°. Resta una tenue quantità di residuo che si separa per filtrazione. La soluzione del sale di brucina si evapora nel vuoto su acido solforico alla medesima temperatura: ben presto incomincia a depositarsi una sostanza ben cristallizzata in aghi prismatici incolori.

Quando il volume del liquido è ridotto a circa 700 cc. si filtra e si raccoglie il sale depositatosi il quale pesa gr. 4,8. Da esso viene spostato l'acido per acidificazione con acido cloridrico ed estrazione con etere. L'estratto etereo essiccato ed evaporato lascia un olio quasi incoloro che lentamente solidifica in una massa biancastra. Dall'etere di petrolio si ottiene l'acido puro in cristalletti incolori fusibili a 43-44°, pesa gr. 1,3.

trov. %: Br 44.
per $C_5H_9O_2Br$ calc. : 44,2.

(6) Cfr. *Fischer* e *Carl*, Ber., 39, 3996.

Potere rotatorio: Soluzione benzenica, temp. 20°.

Per k = 3.892
d = 0,8921
l = 2 dm
$\alpha = + 1^{0},32'$ da cui $[\alpha]_{D}^{20} = + 22^{0},6'$.

Il liquido dal quale è stato separato il sale meno solubile viene ancora concentrato nelle stesse condizioni fino ad avere un volume di 250 cc. In tal modo si separa il sale misto che pesa gr. 15,5. Il liquido residuo viene ancora concentrato fino a piccolo volume: si deposita così un prodotto cristallizzato in aghi prismatici un po' più grossi che non quelli del sale meno solubile leggermente colorati in bruno. Questo sale viene purificato per nuova cristallizzazione dall'acqua. Peso gr. 5,5. Da esso viene spostato l'acido nel solito modo e purificato dall'etere di petrolio. Pesa gr. 1 e fonde verso i 40°.

trov. %: Br 43,9.
per $C_5H_9O_2Br$ calc. : 44,2.

Potere rotatorio: Soluzione benzenica, temper. 20°.

Per k = 3,854
d = 0,8913
l = 2 dm.
$\alpha = - 1,27'$ da cui $[\alpha]_{D}^{20} = - 21^{0},6'$

Tale valore del potere rotatorio indica evidentemente che il prodotto non è completamente puro.

* * *

α-bromo-isovaleril-l-asparagina. — Gr. 10 di l-asparagina sono sciolti in cc. 67 di NaOH/N e trattati, alternativamente a piccole porzioni, con altri 67 cc. della stessa soluzione alcalina e con gr. 16,4 di bromuro di α-bromo-isovalerile, sbattendo energicamente e raffreddando in modo che la temperatura si aggiri intorno ai 10°. Si filtra per eliminare piccole impurezze resinose e si aggiungono 67 cc. di HCl/N. Si ottiene così un precipitato bianco microcristallino che si raccoglie alla pompa e si asciuga. Pesa gr. 15,5; si decompone verso 170°. Il prodotto viene frazionato per cristallizzazione dall'acqua evitando tem-

perature superiori ai 40°. Le acque madri riunite evaporate nel vuoto fino a piccolo volume lasciano depositare una sostanza cristallizzata in aghetti bianchi decomponibili verso i 155°. Pesa gr. 2,4.

trov. %: N 9,7.
per $C_9H_{15}O_4BrN_2$ calc. : 9,5.

Potere rotatorio: Soluzione acquosa del sale sodico, temper. 20°.

Per k = 2,085
d = 1,0064
l = 2 dm.
$\alpha = + 16'$ da cui $[\alpha]_D^{20} = + 6°,21'$

La porzione meno solubile che abbiamo separata pesa gr. 4,5 e si decompone verso 169.

trov. %: N 9,6.
per $C_9H_{15}O_4BrN_2$ calc. : 9,5.

Potere rotatorio: Soluzione acquosa del sale sodico, temper. 20°.

Per k = 2,800
d = 1,0117
l = 2 dm.
$\alpha = - 1°$ da cui $[\alpha]_D^{20} = - 17°,39'$

Dal suddetto frazionamento abbiamo anche ottenuto un prodotto mediamente solubile il cui peso è di gr. 7 circa.

* * *

Preparazione e frazionamento del prodotto mediante la precipitazione frazionata. — Si ripete l'acilazione della l-asparagina nel modo già descritto. Alla soluzione acquosa neutra si aggiungono cc. 45 di HCl/N e si mantiene per circa 6 ore la temperatura intorno ai 25°. Si filtra raccogliendo il deposito cristallino e si evaporano le acque madri nel vuoto fino a piccolo volume dopo avere aggiunti altri 22 cc. di HCl/N. Si lascia così separare una massa cristallina costituita da aghetti bianchi prismatici fusibili a 151° con decomposizione. Pesa gr. 2,1.

trov. %: N 9,8.
per $C_9H_{15}O_4N_2Br$ calc. : 9,5.
trov. %: Br 27.
per $C_9H_{15}O_4N_2Br$ calc. : 27,1.

Potere rotatorio: Soluzione acquosa del sale sodico, temper. 20°.

$$\text{Per } k = 2{,}046$$
$$d = 1{,}0055$$
$$l = 2 \text{ dm.}$$
$$\alpha = + 20' \text{ da cui } [\alpha]_D^{20} = + 8^\circ{,}6'$$

Per nuova cristallizzazione dall'acqua si ottiene un prodotto dello stesso aspetto e dello stesso potere rotatorio.

La prima frazione precipitata pesa gr. 12,2. Essa viene sciolta nella quantità corrispondente di NaOH/N ed alla soluzione sono aggiunti i $^2/_3$ del corrispondente HCl/N. Questa operazione viene ripetuta ancora una volta sulla parte precipitata. Si riesce così ad ottenere un prodotto cristallizzato in fogliette bianche argentee che fondono con decomposizione verso i 172°. Pesa gr. 4,3.

trov. %: N 9,6.
per $C_9H_{15}O_4N_2Br$ calc. : 9,5.
trov. %: Br 26,9.
per $C_9H_{15}O_4N_2Br$ calc. : 27,1.

Potere rotatorio: Soluzione acquosa del sale sodico, temper. 20°.

$$\text{Per } k = 2{,}556$$
$$d = 1{,}0087$$
$$l = 2 \text{ dm.}$$
$$\alpha = - 58' \text{ da cui } [\alpha]_D^{20} = - 18^\circ{,}45$$

Insistendo nell'operazione di frazionamento si ottiene il composto con proprietà immutate.

* * *

Il potere rotatorio dei due composti separati indica che quello fusibile a 172° è da considerarsi come l-α bromo-isovaleril-l-asparagina mentre l'altro fusibile a 151° è da ritenersi corrispondente alla d-α-bromo-isovaleril-l-asparagina.

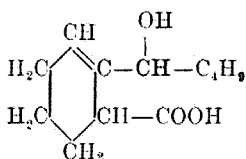
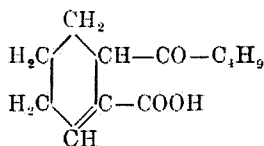
I due prodotti si differenziano nettamente, oltre che per il punto di fusione, per la forma cristallina e per la solubilità in acqua. Ambedue sono pochissimo solubili in alcool ed in etere; si sciolgono negli alcali caustici, nei carbonati alcalini e nell'ammoniaca. Con quest'ultima essi

dovrebbero trasformarsi nei corrispondenti dipeptidi. A questo proposito noi abbiamo tentata tale trasformazione nelle condizioni descritte da E. Fischer per la preparazione delle leucil-asparagine, ma abbiamo constatato che dai nostri composti l'alogeno viene eliminato con grande difficoltà in modo che i risultati non sono stati soddisfacenti. Ci proponiamo peraltro di continuare le ricerche in questo campo.

Napoli. — Istituto di Chimica Organica della R. Università. Settembre 1925

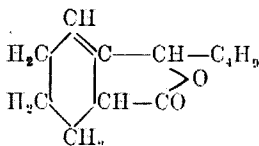
BERLINGOZZI S. e MAZZA F. P. — Sulle idroftalidi. I. Azione dei magnesio-iodo-alchili sull'anidride Δ_2-tetraidroftalica.

Nel 1898 Ciamician e Silber (1) in un classico studio sull'essenza di sedano separarono, tra i vari componenti di essa, due interessanti derivati tetraidroftalici, l'acido sedanolico e l'acido sedanonico:

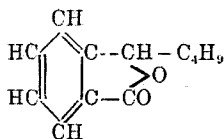
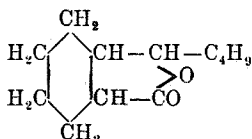
```
      CH     OH                          CH2
  H2C/ \\C—CH—C4H9                  H2C/ \CH—CO—C4H9
     |    |                             |    |
  H2C\   /CH—COOH                   H2C\  //C—COOH
      CH2                                CH
```

Acido sedanolico — **Acido sedanonico**

che considerarono come i principi odorosi di tale essenza, ammettendo inoltre che in essa si trovassero sotto forma anidridica.

Il lattone dell'acido sedanolico:

```
      CH
  H2C/ \\C——CH—C4H9
     |    |      >O
  H2C\   /CH—CO
      CH2
```

dotato di un pronunciatissimo odore di sedano, e dagli AA. chiamato *sedanolide*, forniva prodotti di ossidazione e di riduzione:

(1) Questa Gazzetta. 28, I, 438 (1898).

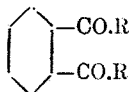
```
      CH                       CH2
 HC/ \\C--CH-C4H9        H2C/  \CH-CH-C4H9
  ||   |    >O            |    |     >O
 HC\\ //C--CO            H2C\  /CH--CO
      CH                       CH2
```

Butil-ftalide **Esaidro-butil-ftalide**

nei quali permaneva tale proprietà odorante.

L'ottenimento e lo studio dei derivati alchil-sostituiti della ftalide e delle idroftalidi, si presentava quindi interessante, ed a noi è parso opportuno riprenderlo.

Già nel 1888 il Kothe [2] e più tardi il Gucci [3] descrissero varie alchil-ftalidi che essi prepararono per azione degli zinco-alchili sulla anidride ftalica; ed il secondo A. constatò che con tale procedimento, mentre si potevano ottenere la dimetil e la dietil-ftalide, non si poteva arrivare alla dipropil (e isopropil), bensì alla monopropil (e isopropil) ftalide. È degno di nota che questi ultimi due composti, come pure la mono-isopropiliden-ftalide di Roser [4] ottenuta da anidride ftalica e anidride isobutirrica, manifestano un odore che ricorda quello del sedano; inoltre noi abbiamo riscontrata tale proprietà odorante anche nella etil e nella propil-ftalide che abbiamo appositamente preparate col procedimento indicato da Gottlieb [5] e da Daube [6] per condensazione dell'anidride ftalica con le anidridi propionica e butirrica. La comparsa di questa proprietà odorante parrebbe dunque dipendere dalla figurazione mono-alchilftalidica e non dal grado di saturazione del nucleo e del sostituente.

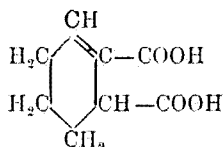
Fu in seguito realizzato per opera di Bauer [7], Simonis [8] e Pickles [9], un più vantaggioso metodo di preparazione delle dialchil- e diaril-ftalidi fondato sopra l'azione dei magnesiani sull'anidride o sull'acido ftalico. Con questo procedimento, variando opportunamente le proporzioni dei componenti e le condizioni della reazione, si poterono ottenere anche acidi chetonici del tipo:

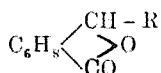
```
  /\ 
 |  |—CO.R
 |  |—CO.R
  \/
```

(2) Ann., 248, 67 (1888). (3) Questa Gazzetta, 28, I, 297; 28, II, 501 (1898). (4) Ber., 17, 2776 (1884). (5) Ber., 32, 959 (1899). (6) Ber., 38, 206 (1905). (7) Ber., 37, 735 (1904); 38, 240 (1905). (8) Ber., 42, 3727 (1909). (9) Chem. N., 90, 746 (1904).

Nelle loro esperienze i suddetti AA. non constatarono la formazione di mono-alchil-ftalidi, fatta eccezione per il caso della anidride tetracloroftalica dalla quale si ottenne la mono-etiltetracloroftalide ([10]).

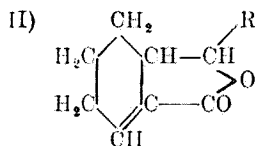
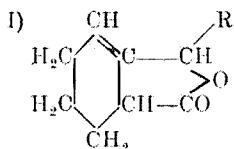
Soltanto lo stesso Simonis ([11]) impiegando la semialdeide ftalica invece dell'anidride, potè ottenere la mono-metil-ftalide. Per le ragioni che sopra abbiamo esposte, era per noi specialmente interessante lo studio delle ftalidi e idroftalidi mono-alchiliche; ed abbiamo cercato perciò le condizioni per ottenerle anzitutto dalla surricordata reazione di Bauer.

Per iniziare le nostre ricerche, abbiamo sperimentato l'azione dei magnesio-iodo-alchili sull'acido Δ_2-tetraidroftalico:

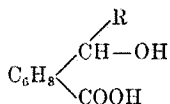
```
          CH
   H2C ⁄ ⸗ C—COOH
      |     |
   H2C \   /CH—COOH
          CH2
```

e specialmente sulla sua anidride. Come esporremo dettagliatamente più avanti, abbiamo in tal modo ottenuto, come prodotti principali, composti dei quali la composizione concorda con la formula:

$$C_6H_8\left\langle\begin{matrix}CH-R\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

delle mono-alchil-tetraidro-ftalidi; ed insieme si è notato la formazione di composti a funzione carbossilica, i quali ci riserbiamo di studiare separatamente.

Tenendo presente che il composto di partenza per la reazione fu l'anidride Δ_2-tetraidroftalica, era naturale prendere in considerazione, per la formula soprascritta, prima di tutto le due figurazioni:

```
I)        CH          R          II)       CH2          R
   H2C ⁄ ⸗ C —— CH                  H2C ⁄   \ CH—CH
      |     |     >O                   |     |     >O
   H2C \   /CH—CO                   H2C \   ⸗ C——CO
          CH2                               CH
```

([10]) Cfr. Bauer, loc. cit. ([11]) Ber., 38, 3981 (1905).

la prima delle quali appartiene al tipo, diremo così, sedanolidico, mentre la seconda ne differisce per la posizione del doppio legame al nucleo. I nostri composti sono liquidi a temperatura ordinaria, insolubili in acqua, solubili nei comuni solventi organici, distillabili a pressione ridotta senza decomposizione: tutti sono dotati di odore che più o meno nettamente ricorda quello del sedano. Per l'insieme di tali proprietà queste sostanze si avvicinano notevolmente alla sedanolide di Ciamician e Silber; ma se ne differenziano sensibilmente per la minore velocità di saponificazione con gli alcali a caldo, per quanto esse pure forniscano in tal modo i corrispondenti poco stabili ossiacidi:

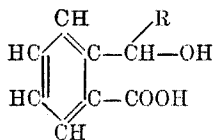
$$C_6H_8\begin{cases} CH(R)-OH \\ COOH \end{cases}$$

Per indagare sulla struttura dei composti da noi ottenuti abbiamo effettuato le seguenti prove:

1) Ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina.

2) Riduzione con sodio ed alcool.

3) Scissione alcalina.

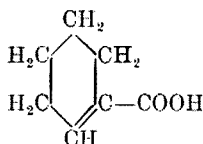
L'ossidazione con permanganato in soluzione alcalina ha condotto prevalentemente agli acidi ossialchilbenzoici:

$$\begin{array}{l} \quad\ CH \qquad\ R \\ HC \diagup \diagdown C-CH(R)-OH \\ HC \diagdown \diagup C-COOH \\ \quad\ CH \end{array}$$

e, in proporzione assai minore, alla demolizione del nucleo ciclico con formazione di acidi ossalico, succinico, glutarico, e dell'acido grasso corrispondente alla catena laterale.

Per riduzione con alcool e sodio si arrivò ad ossiacidi saturi del tipo dell'acido ossiamil-esaidrobenzoico ottenuto da Ciamician e Silber dalla sedanolide nelle stesse condizioni.

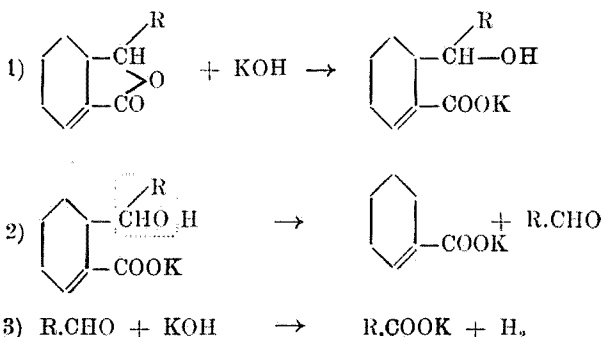
L'andamento dell'ossidazione e della riduzione può, per altro, concordare con ambedue le figurazioni I e II.

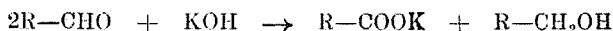
Per scissione alcalina si ottenne costantemente acido Δ_1-tetraidrobenzoico:

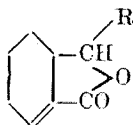
$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup\!\!\diagup C{-}COOH \\ CH \end{array}$$

e un acido grasso saturo monobasico con un atomo di carbonio in più del gruppo alchilico appartenente al reattivo di Grignard impiegato. In tale reazione si forma anche un poco del corrispondente alcool e si svolge un po' di idrogeno. Lo svolgimento di idrogeno si può interpretare ammettendo (come fece P. Gucci ([12]) per la sua monopropilftalide) che la reazione si svolga secondo lo schema:

1) $C_6H_4(CHR{-}O{-}CO)$ + KOH → $C_6H_4(CHR{-}OH)(COOK)$

2) $C_6H_4(CHO\,H{-}R)(COOK)$ → $C_6H_5{-}COOK$ + R.CHO

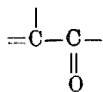
3) R.CHO + KOH → R.COOK + H_2

La formazione dell'alcool da noi constatata può spiegarsi ammettendo che l'aldeide reagisca con l'alcali nel modo seguente:

$$2R{-}CHO + KOH \rightarrow R{-}COOK + R{-}CH_2OH$$

L'ottenersi costantemente acido Δ_1-tetraidro-benzoico, parlerebbe in favore della seguente struttura nei nostri composti:

$$C_6H_8\langle^{CHR}_{CO}\rangle O$$

Ma questo solo fatto non può essere considerato sufficiente a dimostrare le posizioni del doppio legame in Δ_6 poichè è noto che l'acido

([12]) Cfr. loc. cit.

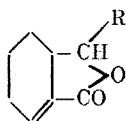
Δ_2-tetraidro-benzoico a sua volta, come in genere tutti gli acidi β-γ non saturi, subisce, per azione degli alcali, la trasposizione del doppio legame in Δ_1. Senonchè la nostra opinione della attendibilità della struttura Δ_6 è stata confermata dallo studio della refrattività. Tenendo presente le due possibili configurazioni I e II si nota che solo nella prima esiste l'aggruppamento :

$$=\overset{|}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$$

che si deve considerare come un sistema di doppi legami coniugati.

E' generalmente noto che simili concatenazioni esaltano anormalmente i valori della refrattività e della dispersione molecolare, proprietà quest'ultima tanto più importante perchè praticamente indipendente dalla temperatura e pochissimo influenzata da tracce di impurezze o da altri piccoli errori sperimentali. Si poteva prevedere *a priori* che l'eventuale esaltazione non avrebbe raggiunto valori cospicui stante l'influenza « disturbante » (störende) dell'ossigeno etereo $>O$ legato ad un C del sistema.

Infatti le determinazioni refrattometriche, come risulta dalla tabella relativa, hanno dato sia per la refrattività che per la dispersione molecolare, un'esaltazione sensibile e costante all'infuori di errori sperimentali. E' importante notare che la refrattività molecolare determinata da R. Nasini per la sedanolide dette al contrario valori normali.

Per tutte le suesposte ragioni noi preferiamo assegnare ai nostri composti la costituzione :

R
CH
>O
CO

isomerica con quella del tipo sedanolidico, pur proponendoci di sperimentare per ulteriore chiarimento l'azione del ioduro di n. butil-magnesio sull'anidride Δ_2-tetraidroftalica ; e su tale argomento speriamo riferire tra breve.

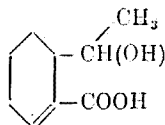
PARTE SPERIMENTALE.

Monometil-Δ_6-tetraidroftalide. — Gr. 2,4 di magnesio (1 mol.) e gr. 15,6 di ioduro di metile (1 mol.) sono trattati con cc. 50 di etere anidro fino a soluzione. Si aggiungono poi a piccole porzioni, agitando, grammi

7,6 ($^{1}/_{2}$ mol.) di anidride Δ_2-tetraidroftalica ([13]) sottilmente polverizzata: si ha vivace reazione con sviluppo di calore. che dopo circa 30' si attenua notevolmente. Si scalda allora a b. m. per 4 ore e, dopo raffreddamento, si decompone con ghiaccio ed acido solforico diluito. Lo strato etereo colorato in giallo, si separa, si lava con acqua fino a scomparsa di acidità e si sbatte poi ripetutamente con soluzione di carbonato sodico al 10 %. Finalmente si lava ancora con acqua, si essicca su cloruro di calcio e si distilla l'etere. Resta così un olio giallo-bruno che si purifica per distillazione frazionata. La sostanza pura bolle a 145° sotto 13 mm. di pressione; è molto debolmente colorata in giallo-chiaro e svolge odore di sedano; si scioglie bene nell'alcool e nell'etere, non si scioglie quasi affatto nell'acqua e nei carbonati alcalini. Soltanto negli alcali caustici a caldo essa passa in soluzione con grande lentezza separandosi nuovamente per acidificazione.

trov. % : C 70,90; H 8,24.
per $C_9H_{12}O_2$ calc. : 71.05; 7,89.

Acido ossietil-Δ_1-tetraidrobenzoico.

CH_3
— CH(OH)
—COOH

Gr. 1 del prodotto sono saponificati scaldandoli con piccolo eccesso di idrato potassico al 25 %. Si raffredda il liquido con ghiaccio e si neutralizza esattamente con acido solforico diluito. Si separa così una sostanza oleosa che non abbiamo potuto ridurre allo stato solido. E' insolubile in acqua, facilmente solubile nell'alcool, etere, cloroformio, benzolo, poco nell'etere di petrolio. Per l'analisi servì il sale d'argento:

trov. %: Ag 38,88.
per $C_9H_{13}O_3$ calc. : 38,99.

L'ossiacido lasciato a sè specialmente in presenza di acidi minerali si trasforma rapidamente nel corrispondente lattone, fenomeno che si avverte dallo svolgersi dell'odore caratteristico di sedano.

([13]) In luogo dell'anidride si può impiegare l'acido avendosi sempre la formazione degli stessi composti sebbene con minor rendimento. In ogni modo è necessario usare un forte eccesso di reattivo di Grignard e prolungare il riscaldamento.

Ossidazione della metil-Δ_6-tetraidroftalide con permanganato potassico in soluzione alcalina. Acido ossietil-benzoico. — Gr. 5 di sostanza sono saponificati nel modo solito ed al liquido raffreddato con ghiaccio viene aggiunta una soluzione di permanganato al 2 % fino a stabile colorazione violetta, che si raggiunge dopo 475 cc. Si filtra e si lava bene il precipitato manganico, si concentra il filtrato nel vuoto a lieve calore fino a piccolo volume, poi si raffredda con ghiaccio e si aggiunge acido solforico diluito fino a lieve reazione acida. Si separa così un composto oleoso molto simile all'acido ossietil-Δ_1-tetraidrobenzoico descritto, ma differenziabile da esso per la sua stabilità al permanganato a freddo. Per l'analisi fu usato il sale d'argento:

trov. % : Ag 39,45.

per $C_9H_9O_3Ag$ calc. : Ag 39,56.

L'ossiacido per trattamento con permanganato al 5 % in soluzione alcalina a b. m. fornisce acido ftalico. Si tratta quindi dell'acido ossietil-benzoico descritto già da Gabriel e Michael [14].

Il liquido dal quale fu separato tale composto viene neutralizzato e distillato in corrente di vapore per eliminare il corrispondente lattone [15] formatosi malgrado tutte le cautele. Dopo di che si acidifica e si distilla nuovamente a vapore, avendosi un distillato nel quale si può riconoscere la presenza dell'acido acetico. Il liquido residuo viene concentrato ed estratto ripetutamente con etere. L'estratto etereo lascia uno sciroppo giallastro in cui si formano lentamente cristalli che sono separati, sciolti in acqua, neutralizzati con ammoniaca e trattati con cloruro di calcio ed acido acetico; si ha così un precipitato che si riconosce per ossalato di calcio. Si filtra, si aggiunge acido solforico e si estrae con etere. L'estratto etereo lascia una piccola quantità di sostanza cristallina che purificata dall'acqua, fonde a 183-184° e mostra le proproprietà dell'acido succinico.

Lo sciroppo rimasto indietro dopo la separazione di acido ossalico e succinico è parzialmente solubile nel carbonato sodico e la soluzione sodica acidificata ed estratta con etere cede una sostanza oleosa che lentamente si rapprende in cristalletti fusibili verso i 90° che per la loro esigua quantità non si poterono purificare, ma che mostrarono caratteri molto simili a quelli dell'acido glutarico normale.

[14] Ber., 10, 2205 (1877). [15] Questo prodotto presenta le proprietà descritte da Giebe (Ber., 29, 2533) per la metilftalide.

Scissione alcalina.

Gr. 2 di sostanza sono trattati con gr. 5 di potassa caustica solida e poche gocce di acqua. Il miscuglio viene riscaldato in un palloncino tubalato comunicante con una piccola boccetta di condensazione raffreddata con acqua e ghiaccio ed a sua volta munita di tubo a sviluppo adattato sotto una campanella in bagno idropneumatico. Verso i 200° comincia la decomposizione con ingiallimento della massa e svolgimento gassoso. Si mantiene verso i 280° per 15-20′ dopo di che la reazione cessa del tutto. E' distillata una piccola quantità di liquido incoloro che si riconosce per un miscuglio di acqua ed alcool etilico. Il gas, raccolto dopo aver trascurate le prime porzioni si riconosce per idrogeno ([16]) misto ad aria. Una piccola quantità del residuo solido si macina con eccesso di bisolfato potassico ed in tal modo si svolge evidentissimo l'odore di acido acetico. Un'altra piccola quantità riscaldata con anidride arseniosa svolge nettamente ossido di cacodile. Il rimanente residuo alcalino si scioglie in poca acqua bollente, si filtra, si acidifica con acido solforico e si estrae con etere. L'estratto etereo lavato con acqua, essiccato su cloruro di calcio, lascia un residuo oleoso istabile all'aria, che si identifica per acido Δ_1-tetradrobenzoico. Infatti esso per riscaldamento con soluzione acetica di acido bromidrico per 4 ore a 100° in tubo chiuso fornisce acido β-bromo-esaidrobenzoico, fusibile a 108-109°.

Riduzione con alcool e sodio

Gr. 3 di sostanza sono sciolti in 100 cc. di alcool assoluto, ed alla soluzione si aggiunge a piccole porzioni sodio fino a saturazione prima a freddo e poi scaldando a b. m. Dopo raffreddamento si tratta la massa solida con acqua fino a soluzione e si distilla la maggior parte dell'alcool. Dopo raffreddamento si acidifica con acido solforico e si estrae con etere. L'estratto etereo lavato ed essiccato, lascia un olio leggermente colorato in giallo, odorante di sedano, insolubile nei carbonati alcalini, ma facilmente solubile a caldo negli alcali caustici anche diluiti, dalle cui soluzioni raffreddate si separa per cauta acidificazione l'ossiacido corrispondente che non odora più di sedano ed è molto instabile, trasformandosi nell'olio suddetto. Tale sostanza è stabile al permanganato potassico in soluzione alcalina. La sua tenue quantità

([16]) Oltre che alla combustibilità, si è riconosciuto l'idrogeno facendolo assorbire dal palladio dopo avere sottratto l'ossigeno col pirogallato potassico.

e la conseguente grande difficoltà per la purificazione non ci ha permesso che l'analisi del sale di argento la cui composizione concorda con quella del sale dell'acido ossietil-esaidrobenzoico.

trov. % : Ag 38,68.
per $C_9H_{15}O_3Ag$ calc. : 38,71.

Rifrattività molecolare.

Per tale determinazione ci siamo serviti di un rifrattometro ad incidenza rasante di Pulfrich nel suo più recente modello di Zeiss che permette misure approssimate fino alla 5ª decimale. Le sorgenti luminose erano costituite da un bruciatore a cloruro di sodio e da un tubo di idrogeno. Le misure furono eseguite alla temperatura costante di 25°. Il peso specifico è stato determinato con la bilancia di Westphal e col picnometro. Data la leggera colorazione giallognola della sostanza, non si è potuto eseguire la determinazione della H_γ; per la dispersione abbiamo quindi assunta la differenza $H_\beta - H_\alpha$.

I risultati sono riuniti nella seguente tabella:

$$\mathfrak{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} \qquad T=25^0 \,;\; d=1{,}090$$

Rifrazione : $H\alpha = \lambda 6562{,}1$

$n_\alpha = 1{,}49972$ $\mathfrak{M}_\alpha = 40{,}95$
calcolato $\mathfrak{M}_\alpha = 40{,}31$

$\Delta = 0{,}64$ $E\Sigma(H\alpha) = 0{,}42$

$Na_D = \lambda 5893$

$n_D = 1{,}50471$ $\mathfrak{M}_D = 41{,}30$
calcolato $\mathfrak{M}_D = 40{,}54$

$\Delta = 0{,}76$ $E\Sigma(Na_D) = 0{,}50$

$H\beta = \lambda 4861{,}5$

$n_\beta = 1{,}51354$ $\mathfrak{M}_\beta = 41{,}91$
calcolato $\mathfrak{M}_\beta = 41{,}04$

$\Delta = 0{,}87$ $E\Sigma(H\beta) = 0{,}57$

Dispersione :

$\mathfrak{M}_\beta - \mathfrak{M}_\alpha = 0{,}96$
calcolato $\mathfrak{M}_\beta - \mathfrak{M}_\alpha = 0{,}73$

$\Delta = 0{,}23$ $E\Sigma(H\beta - H\alpha)\ \% = 32{,}8$

Monoetil-Δ_6-tetraidroftalide. — Si prepara analogamente al derivato metilico, sempre impiegando una molecola di anidride per due di reattivo di Grignard. Si presenta come un liquido oleoso, debolmente giallo, odorante di sedano bollente a 220° sotto 80 mm. Solubile in alcool ed in etere, insolubile in acqua.

trov. % : C 71,94 ; H 8,48.
per $C_{10}H_{14}O_2$ calc. : C 72,29 ; H 8,43.

Monopropil-Δ_6-tetraidroftalide. — Si prepara con procedimento analogo. Liquido con proprietà simili agli altri sopra descritti. Bollea 185° sotto 20 mm.

trov. % : C 73,18 ; H 8,95.
per $C_{11}H_{16}O_2$ calc. : C 73,33 ; H 8,89.

Ci proponiamo di estendere le ricerche ad altri derivati idroftalici e di studiare l'ottenimento per altre vie di questi composti.

Napoli. — Istituto di Chimica Organica della R. Università.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia", - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

BIBLIOGRAFIA

TRATTATO ELEMENTARE DI CHIMICA. – Vol. I: **I fondamenti** di ROBERTO SALVADORI. *Le Monnier*, Firenze 1925. Un volume in 8° di pag. 176 con 16 figure. L. 10,50.

Questo *Trattato elementare di Chimica* destinato all'insegnamento medio, sarà diviso in tre volumi: *I fondamenti – Chimica descrittiva, inorganica e organica – Tecnologie chimiche.*

Sono ora apparsi *I Fondamenti*, cioè « Nozioni d' indole generale e teorica » in cui l'A. espone le leggi e i concetti fondamentali della chimica moderna.

L'esposizione è chiara e ordinata. Il volume si chiude con un capitolo sui calcoli stechiometrici.

NOZIONI DI CHIMICA INORGANICA di G. ORTOLEVA. — 5. ediz. *Libreria editrice politecnica.* Milano, 1925. Un vol. in 8° di pag. 360 con 50 figure. L. 28.

E' questa la quinta edizione riveduta e corretta del Trattato di chimica dell'Ortoleva, già largamente diffuso nelle scuole medie. Le precedenti edizioni erano destinate all'Istituto tecnico e comprendevano anche gli elementi di chimica organica, i quali ora formano un volumetto a sè.

L'odierno volume appare più interessante delle edizioni precedenti anche per la veste tipografica molto accurata. Lo svolgimento della materia segue la consueta traccia; i vari argomenti sono ampiamente svolti, cosicchè il trattato può essere usato in qualsiasi scuola media, sarà compito dell'insegnante adattarne l'uso ai singoli programmi.

CHEMISCHES WORTERBUCH di H. REMY. *Ed. B. G. Teubner.* Lipsia-Berlino. Un vol. di pag. 416, con 16 fig. e 5 tavole.

La compilazione di un dizionario di chimica non deve essere stata opera facile e certamente avrà destato nell'autore di questo interessante libro, molte preoccupazioni.

Difficile, infatti, stabilire l'estensione di un dizionario di chimica e fermarsi a quello che può rappresentare il giusto punto per non correre il rischio di comporre una specie di enciclopedia o di mettere insieme una raccolta sparuta di voci.

Il dizionario del Remy, non è un piccolo Bailstein o Gmelin-Krant, ma è un dizionario *sui generis* molto utile al chimico, il quale trova in esso notizie fondamentali di ogni specie. Le proprietà fondamentali delle principali sostanze, le formule di costituzioni dei più importanti composti; la descrizione di apparecchi, la descrizione di talune reazioni, notizie biografiche dei chimici più illustri *trovano posto*, con adeguata misura, nel dizionario.

Onde noi riteniamo che il dizionario del Remy debba *trovar posto* sulla scrivania di ogni chimico.

LE PRINCIPE DE SYMETRIE ET SES APPLICATIONS di F. M. Jaeger, tradotto dall'inglese da P. Gérald e J. Chévrier. Prefazione del prof. C. Moureu. — Un volume in-8 (25 × 16) di pag. 417. *Ed. Gauthier-Villars et C.* Parigi. Frs. 55.

Il libro di F. M. Jaeger è veramente originale. Sotto il titolo di « Il principio di simmetria e le sue applicazioni » egli tratta uno degli argomenti fra i più vasti ed i più profondi a noi offerti dalla contemplazione e dallo studio dei fenomeni naturali.

La simmetria è dappertutto in natura, come lo dimostra l'A., Nell'esposizione e nello svolgimento di questa nozione generale, egli trae delle conseguenze importanti per il progresso delle scienze e delle loro applicazioni.

Giustamente, una parte del trattato è riservata ai lavori di Pasteur, sulla dissimetria molecolare che provoca l'attività ottica. Si conosce la vastità del problema sollevato da questa questione e si sa, che in tale campo, si debbono segnalare dopo Pasteur, le opere di Le Bel e di Van't Hoff, di Fischer, Ladenbourg, Jungfleisch, Guye, Pope, Werner, Walden, Mac Kanzie, Wedekind, Bragg, Lowry, Délépine ed anche del Jaeger stesso.

Tutta questa parte dell'opera è trattata in modo istruttivo ed attraente nello stesso tempo. Si deve d'altronde far notare che, nonostante l' infinita varietà degli aspetti del principio di simmetria e delle sue applicazioni, si trova dappertutto la stessa chiarezza nelle dimostrazioni e nella presentazione sintetica dei fatti e delle loro conseguenze. Si apprezzerà anche, molto, un'abbondante documentazione bibliografica. La solida erudizione e il senso critico del distinto chimico olandese gli hanno permesso di poter così esplorare in quattrocento pagine, tutta una disciplina scientifica la cui vastità non trova riscontro che nella profondità dell'argomento.

Il presente volume è stato tradotto dall' inglese da due giovani chimici: P. Gérald e J. Chévrier. Il testo è stato riveduto con cura dal prof. Mauguin, come pure dall'Autore stesso, il quale ha potuto, così, metterlo al corrente degli ultimi lavori. E' preceduto da una interessante prefazione del prof. Moureu dell' Istituto.

L'ANNEE PHARMACEUTIQUE di E. Canals. — Un vol. in-8 di pag. 181. *Ed. E. Maloine et Fils.* Paris. Frs 7,50.

Dati i costanti progressi che interessano coloro che si occupano di Medicina, di Laboratorio e di Farmacia, il lavoro del dott. Canals, risponde ad una necessità; ed è bene che il libro sia stato scritto da un Professore della Facoltà di Farmacia.

Questo volume non sarà soltanto apprezzato dagli studiosi di laboratorio, ma sopratutto da coloro che, costretti a vivere in luoghi lontani da centri scientifici e impossibilitati a fare ricerche bibliografiche, troveranno in esso il necessario complemento al proprio sapere.

CINQ QUESTIONS D'ACTUALITÉ. Rapports et discussions du premier Conseil de Chimie, tenu à Bruxelles du 21 au 27 avril 1922 sous les auspices de l'Institut International de Chimie Solvay. — Un vol. in-8 di pag. 336 con fig. *Ed. Gauthiers-Villars et C.* Paris. Frs. 30.

Il primo Consiglio di chimica (Consigli previsti dall'articolo 12 degli Statuti dell' Istituto Internazionale di chimica, fondato da Ernesto Solvay, il 1° maggio 1912),

si è riunito dietro invito della Commissione amministrativa di concerto col Comitato scientifico internazionale. Esso ha tenuto le sue sedute a Bruxelles, nei locali dell' Istituto.

Un breve accenno alle questioni trattate dai vari scienziati durante il Congresso potrà dare un' idea dell' importanza della riunione.

In memoriam: E. Solvay, E. Tassel — Statuti dell' Unione internazionale di chimica Solvay — Composizione dei Comitati dell'Istituto: *a*) Comitato scientifico; *b*) Commissione amministrativa — Elenco dei partecipanti al 1° Consiglio chimico del 1922 — Allocuzione del presidente Sir W. Pope.

I. — ISOTOPIA E RADIOATTIVITÀ - F. Soddy: Gli isotopi. Introduzione generale alla discussione sulla struttura atomica. - F. W. Aston: Determinazione dei pesi atomici col metodo dei raggi positivi. - J. Perrin e G. Urbain: La separazione degli isotopi.

II. — STRUTTURA MOLECOLARE E RAGGI X - H. Bragg: Analisi per mezzo dei raggi X e struttura molecolare.

III. — STRUTTURA MOLECOLARE E ATTIVITÀ OTTICA - W. Pope: La configurazione molecolare e l'attività ottica. - M. Lowry: Relazione tra il potere rotatorio e la lunghezza d'onda.

IV. — LA VALENZA - C. Mauguin: La teoria elettronica della valenza.

V. — LA MOBILITÀ CHIMICA - A. Job: La mobilità chimica.

L' INDUSTRIE DES CYANURES di P. Brun. Un vol. di pag. 460 con 44 fig. *Ed. G. Doin.* Parigi. Frs 20.

L' industria dei cianuri ci offre un esempio tipico dell'evoluzione dei metodi industriali contemporanei e dell' influenza esercitata dal laboratorio sull'officina. Semplice fabbricazione empirica, al suo inizio, questa industria si è perfezionata a poco a poco seguendo le scoperte scientifiche. Numerosi studi sono stati pubblicati su questo argomento, numerosi brevetti sono stati rilasciati su tale ramo dell'industria chimica, e con tutto ciò dal principio di questo secolo nessuna opera di insieme è apparsa per coordinare in una monografia chiara, i ragguagli utili ai ricercatori. Il presente lavoro colma tale lacuna.

L'A. ha adottato il seguente piano generale:

1) Nozioni teoriche; 2) Estrazione dei cianuri dai residui industriali; 3) Sintesi dei cianuri.

Indicazioni bibliografiche complete permettono ai lettori di riferirsi ai lavori originali o ai brevetti che desidererebbero studiare più particolareggiatamente.

INTRODUCTION A L' ETUDE DES COLLOIDES. Etat colloidal et ses applications di W. Copaczewski. Un vol. in-16 (18,5 × 12) di pag. 220 con 36 fig. nel testo e due ritratti fuori testo. *Ed Gauthiers Villars.* Parigi. Frs 16.

Scopo di questo lavoro è di facilitare la diffusione delle nozioni che riguardano lo stato colloidale della materia.

Tale scopo essendo essenzialmente didattico, l'A. si è sforzato di farne un lavoro impersonale; enunciare i fatti ben stabiliti, raggrupparli, segnalare le applicazioni di questa scienza novella e dare, in tal modo, una impressione generale.

Al raggruppamento, dunque, dei fatti ben stabiliti, l'A. ha consacrato la prima parte del suo libro. Per dimostrare l'importanza dei colloidi nell'industria, ha scelto alcuni esempi in cui le applicazioni sono già, oggi, interessanti a conoscere.

L'ultima parte è consacrata alle applicazioni delle nostre cognizioni sullo stato colloidale della materia, ai fenomeni vitali. In questo dominio misterioso della vita, i fatti si fanno considerare; ma, sembra all'A., ed è questa una impressione affatto personale, che l'applicazione delle nozioni fisiche e fisico-chimiche cominci a diradare le tenebre.

Riportando le teorie biologiche più generali e più importanti, l'A. ha scartato quelle che non si basano su esperienze ben fatte e sufficientemente numerose.

LA CONCENTRATION EN IONS HYDROGENE ET SA MESURE PAR LA METHODE ELECTROMETRIQUE di MAURICE VINCENT. Un vol. di pag. 102. *Ed. J. Hermann.* Parigi, Frs 8.

Tutta la prima metà di questo studio è impiegata a stabilire i principi su cui posa la misura elettrometrica della concentrazione delle soluzioni in ioni H, sulla definizione del pH, sul modo pratico d effettuare le misure e sulle precauzioni da prendere per evitare errori.

Si conosce l' importanza dei risultati ottenuti dall'applicazione della misura dell'acidità e della basicità con questo metodo e l'interesse che presenta dal punto di vista dei colloidi. Questo libro, mette in guardia contro le difficoltà che possono incontrarsi nell' impiego del metodo elettrometrico e renderà grandi servigi a coloro che desiderano farne uso senza temere gli insuccessi spesso incontrati sul principio.

Nei due capitoli seguenti, l'A. mostra l'uso che si fa della misura del pH per determinare l'equilibrio acido-basico del sangue, la riserva alcalina del plasma ed infine l'azione di alcuni colloidi elettrici, in iniezioni endovenose, sul pH del sangue e la riserva alcalina.

ORGANIC DERIVATIVES OF ANTIMONY di W. G. CHRISTIANSEN. Un vol. rilegato di pag. 229. *Ed. The Chemical Catalog Co.* New York. Doll. 3.

La chimica dei composti organo-metallici si è largamente sviluppata a causa della attività fisiologica di molti di tali corpi utilizzati dal medico moderno.

In particolare, la chimica dei composti dell'antimonio si è estesa parallelamente a quella dei composti arsenicali. Numerose pubblicazioni su tale argomento sono apparse. Era utile comporre un lavoro di insieme aggiornato, nel quale si potessero facilmente ritrovare i dettagli su ciò che è, attualmente, conosciuto. Tale è lo scopo di questo lavoro che riunisce nei vari capitoli lo studio delle proprietà e delle preparazioni dell'antimonio e suoi derivati; dei derivati del gruppo — O — Sb = O, ecc., ecc.

Il capitolo 6°, è tutto dedicato all'azione terapeutica dei composti dell'antimonio. Abbondantissime citazioni bibliografiche rendono questo lavoro una eccellente base di documentazione.

ACHEMA JAHRBUCH 1925 di Max Buchner. Un vol. di pag. 208. *Ed. Verlag Chemie. G. m. b. H.* Lipsia, Berlino.

Il gruppo dei fabbricanti apparecchi di laboratorio della Associazione dei Chimici tedeschi, cominciò ad organizzare dal 1920, in accasione dei Congressi annuali, delle esposizioni di apparecchi chimici: *Austellung fur Chemische apparatwesen*, per abbreviazione: *Achema*. Tali esposizioni sospese nel 1923 e 1924, a causa degli avvenimenti politici, sono state riprese lo scorso anno a Nuremberg, col nome di *Achema IV*. Per dare maggiore interesse a queste esposizioni ed assicurarne il successo, il gruppo organizzatore ha ideato di pubblicare un Annuario–catalogo (15 000 esemplari) che vien spedito anticipatamente in Germania e all'estero a tutti coloro che potrebbero essere compratori di apparecchi chimici. Questo catalogo, molto ben pubblicato, si compone di quattro parti: una parte generale introduttiva; una parte scientifica che riporta una serie di articoli su argomenti di attualità; una parte tecnica industriale, che dà la descrizione dei nuovi apparecchi esposti; ed infine, una parte di inserzioni commerciali riservate agli espositori.

MANUEL DU CHIMISTE DE LAITERIE di F. Labarre. Un voi. in–12 (19 × 12) di pagine 168 (legato in tela). *Ed Gauthier-Villars et Cie.* Parigi. Frs 20.

Scopo dell'Autore di questo volumetto è di fornire, a tutti coloro che debbono occuparsi delle questioni del latte, gli elementi generali che permetteranno loro, con metodi semplici e poco costosi, di rendersi conto del valore della materia prima utilizzata e dei prodotti fabbricati.

Il libro è diviso in due parti: in esse sono trattate — in modo esteso — numerose questioni relative alle analisi del latte e dei suoi sottoprodotti; contiene anche un'appendice in cui sono riportati il decreto del 25 marzo 1924 sul latte ed i suoi prodotti, nonchè il metodo ufficiale di analisi del latte.

Questo volumetto, di formato molto comodo, renderà grandi servizi agli industriali, ai chimici e ai farmacisti chiamati a mettere giornalmente in pratica le nozioni di chimica necessaria a tale ramo dell'industria.

L'ETAT COLLOIDAL ET L'INDUSTRIE di M. Kopaczewscki. Un vol. di pag. 327 con 32 fig. e 4 ritratti. P. I. *Ed. Beranger.* Parigi. Frs 55.

L'A. pubblica sotto questo titolo un lavoro che sarà formato di due volumi, di cui il primo: *Les industries des colloides* è stato appena pubblicato, e di cui il secondo, che è in preparazione, ha per titolo: *Applicat.on des propriétés colloidales.*

Nel campo scientifico, gli studiosi scoprono alcuni fenomeni che altri scienziati controllano, ma le applicazioni immediato non si hanno spesso che molto dopo· Così la viscosità dei liquidi non ha incontrato per lungo tempo che indifferenza. Quando però si tratta dell'importanza di queste proprietà per la trasmissione dell'energia e dell'economia realizzata dai lubrificanti, il cui valore è proporzionato alla viscosità stessa, allora lo scetticismo scompare, e gli spiriti pratici cercano di trarre profitto dai lavori dei predecessori.

Lo stesso è avvenuto per altre ricerche scientifiche; in apparenza molto astratte, come quelle di Branly sulla telegrafia senza fili, quelle sul radio. La scienza dei colloidi non sfugge a tale regola. Studiando quello stato della materia che si designa col nome di stato colloidale, ci si è subito accorti che tale stato non rappresenta una curiosità di laboratorio, ma costituisce una transazione fra i solidi e i liquidi e che questo stato intermedio dà alla materia delle proprietà speciali.

La scienza colloidale, giovanissima ancora, conta già al suo attivo, delle sorprendenti realizzazioni.

Scopo dell'A. è di mettere i tecnici al corrente delle ricerche di laboratorio e dei risultati acquisiti che possono interessarli. Nei vari paesi sono stati fatti studi sul l'importante questione: così dal 1917 al 1925 vari rapporti sono stati pubblicati in Inghilterra e in America, da specialisti. Anche in Germania interessanti lavori sono stati pubblicati.

L'A. spera che la lettura del suo lavoro, provi agli scienziati, ai tecnici, che lo studio dello stato colloidale della materia, è un campo prodigiosamente fertile per la attività scientifica e tecnica.

Il primo volume è dedicato allo studio colloidale della materia. L'A. fa la storia della questione, passa in rassegna i lavori di Selmi, Graham, Grimaut, Naegeli, Van Beumelen, Bredig, ecc., le concezioni chimiche di Duclaux ed altri scienziati, relative allo stato colloidale, ecc.

La seconda parte di questo volume, intitolato: *Industria dei colloidi naturali*, comprende due capitoli: 1° Colloidi inorganici; 2° Colloidi organici. Senza dubbio questo capitolo è il più interessante. Vi si trovano studi sull'albumina, la caffeina, il latte, i tannini, l'amido, il caucciù, le materie coloranti, ecc.

La terza parte, infine, che ha per titolo: *Industria dei colloidi sintetici* comprende due capitoli: 1° Colloidi inorganici artificiali; 2° Colloidi organici sintetici.

La profonda convinzione di cui è animato l'A. non può che penetrare nella mente dei lettori che avranno la curiosità di leggere il suo lavoro, scritto con stile assai preciso e esente da pedanteria.

Alcune righe sono dall'A. consacrate ai prodotti farmaceutici colloidali. Come agiscono tali preparati?

Solo da pochi anni, si è intravista la spiegazione. Oggi — dice l'A. — la voga dei colloidi inorganici è sensibilmente diminuita; invece, i colloidi organici cominciano a ottenere alcuni successi che si consolideranno quando saranno confermati da esperimenti condotti con metodo.

LE RADIUM ET LES RADIO-ELEMENTS di Maurice Curie. Un vol. di pag. 355 con 98 fig. *Ed. Baillière et Fils.* Parigi. Frs 50,

Lo sviluppo rapido della scienza e della radio-attività la cui scoperta data almeno da 30 anni, e lo sconvolgimento portato nelle idee scientifiche per le notizie nuove risultanti da questa scoperta, ha provocato l'apparizione di parecchi lavori trattanti questo argomento.

Questi lavori di carattere puramente scientifico, hanno principalmente per iscopo la esposizione delle proprietà dei radio-elementi alla luce di teorie che permettono di farsene un' idea d' insieme.

E' divenuto attualmente impossibile, senza rendere, un'opera troppo estesa e difficile a seguirsi, l'introdurvi, da una parte, la discussione approfondita dei fatti fondamentali che fanno comprendere la struttura dell'edificio; d'altra parte la documentazione sperimentale considerevole fino ad ora accumulata riguardo ai radio elementi e alle loro proprietà.

Questa documentazione sperimentale offre un vero interesse, non solamente in ragione del gran numero e della varietà delle ricerche che ne fanno l'oggetto, ma anche perchè si collega all'*Industria dei radio elementi* la cui importanza cresce costantemente.

Questa industria, motivata dal successo delle applicazioni terapeutiche ha debuttato con la fabbricazione del radio seguita ben presto da quella del mesotorio; ma esistono già, adesso dei trattamenti semi-industriali aventi per iscopo la produzione di radio elementi meno conosciuti, che incominciano ad entrare nella pratica. Vi è dunque gran vantaggio soprattutto per coloro che l'utilizzazione attuale e l'avvenire dei radio elementi interessano, a famigliarizzarsi con questi corpi, con le loro proprietà, le loro ripartizioni sulla terra e le loro preparazioni.

Questa documentazione è offerta al lettore sotto forma piana e facilmente accessibile nel libro del sig. Maurice Curie.

Dato il suo scopo questo libro non tratta sviluppi matematici nè descrizioni dettagliate d'interesse teorico. Solo le formule indispensabili sono state date sotto una forma schematica che permette di assimilare il loro principio, lasciando da parte i particolari.

Questo mezzo di esposizione breve e limitato alle cognizioni acquisite sarà certamente apprezzato da coloro che desiderano avere un' idea, senza tanto approfondire l' insieme dei fatti, spesso complicati, da cui hanno origine le conclusioni adottate

Questa riduzione relativa della parte teorica interamente contenuta nel primo capitolo, ha permesso al sig. Maurice Curie di dare alla parte industriale una esposizione molto completa.

Il secondo capitolo è consacrato alle misure della radioattività. Si conosce la parte essenzionale di questa per la manipolazione dei radio elementi.

L'A. descrive da una parte i metodi di precisione utilizzati nei laboratori, d'altra parte i procedimenti più sommari d'uso corrente nell' industria. Il secondo e terzo capitolo trattano dei minerali · ripartizioni, giacimenti, condizioni di sfruttamento, condizioni di dosamento e di vendita. Nel quarto sono esposti in dettaglio i metodi di trattamento dei minerali principalmente sfruttati. I capitoli 5 e 6 sono consacrati ad alcune applicazioni dei radio elementi: preparazione di prodotto luminoso e concimi radio attivi.

L'applicazione principale dei radio elementi consiste nel loro uso per la terapia. Si sa come importanti siano i risultati ottenuti in questo campo più specialmente nel trattamento del cancro. Per tenere conto di questo punto di vista che merita attenzione speciale, il Sig. Maurice Curie si è rivolto al Sig. Ferroux collaboratore del prof. Regaud direttore del laboratorio Pasteur dell'Istituto del radio.

Il libro comprende in tutte le sue parti, un gran numero di esempi numerici presentati in maniera semplicissima tale da facilitare al lettore la comprensione dei metodi e permettere di rendersi conto dell' importanza esatta dei fatti descritti.

L'esposizione è accompagnata da tabelle numeriche. E' giusto mettere in rilievo lo sforzo compiuto dal Sig. Maurice Curie per unire nel suo volume la documenta-

zione più completa ed esatta su tutte le questioni che interessano l'industria dei radio-elementi e che sono per la maggior parte appena conosciuti dal pubblico.

Questo libro sarà certamente molto utile a un gran numero di lettori.

LES METHODES PHYSIQUES APPLIQUÉES A LA CHIMIE di P. JOB. Un vol. (14 × 22) di pag. 260 con 126 fig. nel testo. *Ed. G. Doin.* Parigi. Frs 30.

In questo libro, l'A. si è proposto di mettere in evidenza e di apprezzare i servigi che i metodi fisici debbono rendere ai chimici. Egli passa dunque in rassegna alcuni problemi che si posano all'investigatore: identificazione dei corpi e determinazione della loro purezza, determinazione dei pesi molecolari e dei pesi atomici, studio della costituzione dei composti organici o minerali, analisi elementare, analisi dei miscugli solidi, liquidi o gassosi, studio della loro costituzione, previsione delle reazioni e ricerca del loro meccanismo, ecc.

A proposito di ciascuno di tali problemi, l'A. mostra le condizioni in cui i metodi fisici debbono essere applicati, indica i risultati che possono dare, paragona il loro valore teorico e pratico a quello dei metodi puramente chimici.

L'esposizione è illustrata da numerosi esempi, assai estesi; ma non è resa pesante dalla descrizione particolareggiata dei dispositivi sperimentali; il lettore, che ignora la definizione di una grandezza fisico-chimica e il principio della sua misura, troverà anche, in un'appendice, indicazioni sommarie, ma senza dubbio sufficienti, su tale argomento.

LA DETERMINATION COLORIMETRIQUE DE LA CONCENTRATION DES IONS HYDROGENE (L'emploi des indicateurs colorés) di I. M. KOLTHOFF, traduzione sulla 3. edizione tedesca da E. Vellinger Un vol. in-8 di pag. 250 (1926). *Ed. Gauthier-Villars et Cie.* Parigi. Frs 50.

La misura della concentrazione dei ioni H nelle ricerche scientifiche le più diverse, in questi ultimi dieci anni, è stata di una fecondità straordinaria. Si può dire senza timore di esser tacciati di esagerati, che tale fattore è uno dei più importanti che reggono i fenomeni fisico-chimici che si producono nel mezzo acqueo. Tale misura può farsi con diversi metodi; il più rapido e il più semplice è senza dubbio quello degli indicatori. La sua semplicità e la sua rapidità hanno permesso di estendere in modo considerevole le sue applicazioni. Le applicazioni scientifiche e industriali degli indicatori sono talmente numerose che sarebbe illusione volerne fare una semplice enumerazione.

Il Kolthoff non si limita a presentare, nel suo lavoro, l'insieme dei metodi che utilizzano gli indicatori per la determinazione del pH, ma fa ancora uno studio profondo del loro uso nelle condizioni le più diverse e, specialmente nelle titolazioni. L'A. fa un esame minuzioso di tutte le cause di errore suscettibili di attaccare i risultati delle misure.

Il Vellinger vi ha aggiunto un riassunto dei metodi spettrometrici di misura del pH, insistendo più specialmente sul procedimento quantitativo di Vlès, procedimento che è chiamato ad avere — e che ha già avuto — applicazioni di estremo interesse.

Inoltre, i biologi troveranno un riassunto sulla misura del pH interno cellulare per mezzo degli indicatori.

Questo libro è dunque indispensabile a tutti coloro che usano gli indicatori sia per la misura del pH, sia per le titolazioni, sia per qualunque altra operazione.

DIAGNOSTICS DE LABORATOIRE: Méthodes usuelles appliquees au diagnostic des malades, di LETULLE e PRUVOT. Un vol. in-8 di pag. 730 con 168 fig. e 12 tavole a colori. Ed. *A. Maloine et Fils*, Parigi. Frs. 60.

Questo volume fa parte del « Traité de pathologie médicale et de thérapeutique appliquée » pubblicato a cura di E Sergent, L. Ribadeau-Dumas e L Barbonueix.

In esso merito degli AA. è di aver avuto come scopo precipuo lo studio dei metodi di laboratorio utili alla diagnosi delle malattie.

Nonostante la vastità degli argomenti e il loro numero che fa di queste pagine un volume completo gli AA. hanno saputo liberarsi di ciò che non interessava direttamente la pratica, senza tuttavia trascurare nessun punto riguardante la tecnica, nessun procedimento utile; illustrando il tutto con moltissime figure originali — alcune delle quali colorate — che aumentano il valore di questo importante lavoro.

HANDBUCH DER BIOLOGISCHEN ARBEITSMETHODEN diretto dal Prof. E. ABDERHALDEN.

Questa importantissima opera dell' Abderhalden è già così conosciuta da tutti gli studiosi, che per essa non occorre una speciale presentazione. La prima edizione si esaurì rapidamente onde fu necessaria una ristampa che si viene effettuando in volumetti, ciascuno dei quali è composto da specialisti di valore. Ciascun volume fa parte a sè ed è a rammaricarsi, che non porti anche fuori testo, un indice.

Diamo qui l'elenco dei volumi fino ad ora pubblicati, di taluni di essi abbiamo fatto cenno precedentemente sulla nostra Gazzetta Chimica.

L'opera è così vasta, ed importante ed interessa così strettamente i chimici che non vi è Istituto di ricerca scientifica che ne sia sfornito.

FERMENTFORSCHUNG - Zymothermik di A. TSCHERMAK v. SEYSENEGG; **Methoden zur erkennung der Cytase** di J. GRUSS; **Die methoden zur darstellung von Saccharase (Invertin) - Praparaten - Uber die inversion durch lebende Hefe sowie allgemeins uber das Arbeiten mit saccharasepraparaten** di O. SVANBERG. Un volume di pagine 118. M. 4.80.

— **Chromolyse - Sauerstofforte und Reduktionsorte** di P. G. UNNA. Un vol. di pp. 86.

— **Intravitale farbung von Protozoen** di P. VONWILLER; **Vitale farbungen der Tierzellen** di W. v. MOLLENDORF. Un vol. di pp. 65.

PFLANZENUNTERSUCHUNGEN: Methoden der viscositatsbestimmung des lebenden Protoplasmas di F. WEBER; **Methoden zur feststellung der keimfahigkeit von Pflanzensamen** di K. MULLER. Un vol. di pp. 109. Frs. svizz. 5,25.

— **Methoden zur untersuchung der Protoplasmabewegunf und anderer primitiver Pewegungsarten; Methoden zur untersuchung der flimmer - Geissel und Spermatozoenbewegung** di H. Erhard; **Allgemelnes zur methodik der vergleichenden Physiologie** di H. F. Jordan; **Physikalisch-chemische untersuchungen an Tierischen zellen und Geweben** di R. Hober. Un vol. di pp. 159.

PFLANZENUNTERSUCHUNGEN: Die methoden der Pfropfung bei Pflanzen di H. Winkler; **Methoden zum studium der regeneration der Pflanzen** di B. Nemec; 1 vol. di pagine 91. Marchi-oro 4,20.

— **Methoden zur biochemischen untersuchung des Bodens** di J. Stoklass. Un vol. di pp. 262. Marchi-oro 9,60.

— **Die physikalische untersuchung des Bodens** di E. A. Mitscherlich; **Die methoden zur untersuchung der Bodenkolloide und ihrer Eigenschaften** di G. Hager; **Gesamtanalyse von Pflanzenmaterial** di V. Grafe. Un vol. di pp. 203. Marchi-oro 7,50.

— **Heterozyklische Verbindungen** di K. Kautzech e J. Schmidt. Vol. I di pp. 319. Frs.svizz. 15. Vol. II di pp. 269.

EIWEISSABBAUPRODUKTE UND VERWANDTE VERBINDUNGEN: Vom tryptophan ableitbare biochemisch wichtige Verbindungen di A. Ellinger; **Isolierung von Peptoben - Isolierung von Kyrinen** di R. Zimmermann - **Isolierung von Polypeptiden unter den abbauprodukten von Kiweisstoffen - Methoden zur synthese von Polypeptiden. Ihr abbau** di E. Abderhalden - **Kreatin und Kreatinin** di O. Riesser; **Darstellung einer Cystein und Glutaminsaure enthaltenden Verbindung nach F. G. Hopkins** di E. Wertheimer; **Nachtrag** di A. Fodor. Un vol. di pp. 152.

NAHRUNGS - U. GENUSSMITTEL-UNTERSUCHUNGEN: Mikroskopische untersuchung von Getreide, Hulsenfruchten, Mullereierzeugnissen, Back-und Teigwaren di C. Griebel; **Die chemische untersuchung von Getreide, Gerste, Malz, Hulsenfruchten, Mehl, Kindermehl, Starkemehlen, Praparaerten Mehlen, Panlermehlen, Brot, Backwaren, Teigwaren, Hefe und backpulver** di E. Spaeth; **Gemuse und Fruchtdauerwaren - Fruchtsafte, Fruchtsirupe, Limonaden und alkoholfreie Getranke - Marmelade und Marmeladenartige zubereitungen** di P. Buttenberg; **Mikroskopiscbe untersuchung von Gewuerzen** di C. Griebel; **Chemische Untersuchung von Gewurzen** di E. Spaeth; Un vol. di pp. 526. Marchi-oro 19,8.

— **Eier und eikonserven - Speisefette und speisole - Fleisch und fleischpraparate** di P. Buttenberg; **Milch - Kase** di J. Tillmans e R. Stroecker; **Kaffee, Tee, Kakao (Schokolade) und ihre ersatzstoffe: a) Mikroskopische untersuchung** di C. Griebel; id. b) **Chemische Untersuchung** di E. Schowalter. Un vol. di pp. 367. Marchi-oro 14,4.

— **Essig, Esslgessenz, Salz, Kochsalz, Chlornatrium** di E. Spaeth. Un vol. di pp. 81.

— **Honig** di E. Spaeth; **Kuntliche susstoffe** di P. Buttenberg; **Zucker und zuckerwaren** di A Behre; Un vol. di pp. 133. Frs. svizz. 6.

— **Alkohol und alkoholische Getranke (wein, bier, branntwein und likore)** di K. Amberger; **Tabak und Tabakersatzstoffe : a) Mikroskopische untersuchung** di C. Griebel ; b) **Chemische untersuchung** di R. Kissling ; Un vol. di pp. 191. Frs. svizz. 11,40.

— **Die Blattfarbstoffe** di R. Willstatter. Un vol. di pp. 70. Frs. svizz. 3,40.

PROTEINE : Histone und protamine di H. Steudel ; **Das arbeiten mit organeiweiss** di J. Pohl ; **Barstellung und untersuchung eines wohldefinierten Elweisstoffes** di H. Jessen-Hansen ; **Umwandlungsprodukte der Proteine** di E. Strauss ; **Methoden zur enteiweissung von eiweisshaltigen Flussigkeiten** di P. Rona e E. Strauss ; **Tierische pigmente und farbstoffe** di F. Samuely e E. Strauss. Un vol. di pp. 233.

STOFFWECHSEL : Stickstoffwechsel des Menschen ; Der Wasserwechsel des Menschen di A. Loewy ; **Stoffwechselversuche an Tieren** di W. Voltz. Un vol. di pp. 135. *Ed. Urban e Schwarzenberg*, Berlino e Vienna.

OXIDATION UND REDUKTION di R. Stoermer. Un vol. di pp. 456. M. 21.

FERMENTFORSCHUNG : Labfermente di S. G. Hedin ; **Reindarstellung des Pepsins** di C. A. Pekelharing ; **Arginase und Urease** di T. Sabalitschka ; **Alkoholoxydase der Essigbakterien** di J. Meisenheimer ; **Darstellung und Nachweis von Oxydasen und Katalasen pflanzlicher und tierischer Herkunft. Methoden ihrer Anwendung** di R. Chodat ; **Indikatormethoden zum Nachweis von Zelloxydationen** di W. Lipschitz ; **Reindarstellung der Katalasen** di H. v. Euler ; **Carbohydrasen. Proteasen und Peptasen** di J. Wohlgemuth. — Un vol. di pp. 259. M. 10,50.

METHODIK DER CHEMISCHEN STOFFWECHSELVERSUCHE di R. Berg ; **DIE METHODEN DER VITAMINFORSCHUNG** di C. Funk ; **QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES PURINSTOFFWECHSEIS** di A. Schittenhelm e K. Harpuder. — Un vol. di pp. 201. M. 8,40.

METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER ZUSAMMENSETZUNG DER NAHRUNGSMITTEL DER PFLANZEN di H. Neubauer. Un vol. di pp. 145. M. 6. *Ed. Urban & Schwarzenberg*. Berlino e Vienna.

MANUEL THEORIQUE ET PRATIQUE D'ANALYSE VOLUMÉTRIQUE di L. Duparc e P. Wenger. II ed, riveduta e aumentata. Un vol. in-8 Ed. *Payot*. Paris. Frs. 18.

Questo lavoro ha per scopo l'insegnamento pratico della volumetria. Ma, per quanto destinato specialmente agli studenti, è stato compilato in modo abbastanza completo tanto da fornire ai chimici di professione tutti i dati di cui potrebbero aver bisogno nella pratica giornaliera di laboratorio.

I metodi esposti sono stati rigorosamente controllati e danno risultati sicuri : vicino ad essi sono anche riportati alcuni procedimenti di dosaggi usuali in differenti rami dell'industria.

In questa seconda edizione la parte teorica ha uno sviluppo più ampio come pure sono stati introdotti alcuni metodi nuovi la cui conoscenza è attualmente indispensabile.

Naturalmente, non bisogna credere di poter trovare, in un libro come questo, tutti i metodi volumetrici; una selezione è stata fatta in modo da riportare, di preferenza, i metodi impiegati nei laboratori industriali e rispondenti ad uno scopo veramente utile e pratico.

TRAITE' DE CHIMIE PHYSIQUE di W. C. McC. Lewis, tradotto da H. Vigneron; vol. II: **Thermodynamique, 1** vol. di 411 pag. con 56 fig., frs. 40,—; vol. III: **Théories modernes - Théories des Quanta.** Un vol. di pag. 188. Frs. 20,—. Ed. *Masson & C.ie*, Parigi.

Mentre si preparava il vol. II, usciva la terza edizione inglese, dalla quale, grazie alla cortesia dell'A., il traduttore potè riportare gli ultimi lavori riassunti dal Professor Lewis.

Nel capitolo VII, l'A. ha riassunto gli ultimi studi della Scuola Fisico-chimica americana, per ciò che riguarda l'attività ionica e la ionizzazione, come pure l'attività delle molecole non dissociate.

Nel capitolo XI, si trova un riassunto della teoria di Donnan.

Nel vol. III, l'A. ha cercato di esporre alcune applicazioni fisico-chimiche dei principi della meccanica statica.

Si troverà dapprima un tentativo di applicazione di quella che chiamasi la meccanica statica classica, da una parte, al problema dell'energia contenuta nei corpi e della sua variazione con la temperatura; dall'altra, al problema della radiazione.

Il vol. III differisce dai volumi I e II. Le ipotesi suggerite nei primi due libri sono classiche e, basta una rapida esposizione, per farne l'applicazione immediata ai sistemi di equilibrio o tendenti verso lo stato di equilibrio.

Le idee fondamentali, specialmente quelle relative ai *quanta*, esposte in questo volume, non sono state ancora completamente adottate dagli scienziati, almeno sotto la forma attuale.

Il significato del *quanta* di energia è ancora incerto, e lo stato attuale della questione è stato così riassunto da Bragg « La teoria di Planck non è tanto un tentativo d'interpretazione dei fenomeni quanto un tentativo per riunire in una sola tutte le difficoltà. Sarebbe a dire, che se questa difficoltà fosse vinta, un gran numero di altre sparirebbero simultaneamente ».

Un gran numero di lavori sperimentali citati nel presente volume sono stati intrapresi per verificare questa nuova teoria e la loro varietà è grandissima. Per tale ragione non si troverà in questo volume lo stesso ordine di esposizione seguito nei precedenti.

MAZZUCCHELLI Arrigo e PRÒ Drusilla †. — **Sulla densità delle soluzioni acquose di alcuni perclorati** [1].

In seguito a misure di uno di noi [2], da cui è risultato che il perclorato ammonico si scioglie nell'acqua, a seconda della temperatura, con contrazione ovvero con aumento di volume, si è voluto estendere queste misure alle dissoluzioni del perclorato ammonico in acido perclorico acquoso, poichè si sa da studi di altri sperimentatori [3] che gli aumenti di volume, calcolati nel modo usuale, sono particolarmente rilevanti o magari si manifestano per la prima volta se si usa come solvente, anzichè l'acqua pura, lo stesso acido del sale.

Peraltro, a una estesa serie di misure sul sopradetto sistema si è opposta la circostanza, già rilevata dal Serullas e da noi ora precisata con qualche misura, che la presenza di acido perclorieo diminuisce assai la solubilità del perclorato ammonico. Si son quindi fatte analoghe misure anche con un sale molto più solubile, il perclorato sodico, e poichè per questo era ignota la densità delle soluzioni acquose ne abbiamo fatto una serie di determinazioni.

Per quanto concerne il materiale usato, il perclorato ammonico era lo stesso prodotto puro di cui nella nota citata. Da questo si preparò il sale sodico trattandolo con un piccolo eccesso di idrato sodico all'alcool, tirando a secco e ricristallizzando tre volte dall'alcool a 98 °/₀ dove la sua solubilità è ancor grande (circa di una parte in due di alcool all'ebollizione, e in quattro a temperatura ordinaria) ma assai minore che nell'acqua.

Il sale se ne separa primariamente in forma anidra, ma successivamente anche come monoidrato, meno solubile, di cui conviene in ogni caso determinare la produzione prima di filtrare (alla pompa). Dal prodotto bianchissimo, neutre così ottenuto si eliminò totalmente acqua e alcool per prolungato riscaldamento in stufa fino a 110° e si conservò in essiccatore. Da altro sale sodico preparato allo stesso modo ma non ricristallizzato si ottenne l'acido perclorico per trattamento con

[1] La Dottoressa Prò, a cui feci eseguire per la Sua tesi di laurea le misure sperimentali di questo lavoro, è morta giovanissima, prima di ottenere quel successo che alla Sua accuratezza sperimentale e al Suo zelo non poteva mancare. — A. M.

[2] Mazzucchelli e Anselmi. Questa Gazzetta, **52**, 147 (1922). [3] V., fra altri, Schiff e Monsacchi. Z. phys. chem., **21**, 287.

acido cloridrico fumante e successiva distillazione secondo il metodo di Kreider: dopo eliminato traccie di ipocloride con corrente di aria non ossidava gli ioduri, non dava reazione di cloruri e non lasciava residuo all'evaporazione.

Dell'acido, abbastanza concentrato, così ottenuto fu dedotto il percento dal peso specifico in base alle rigorose misure del van Emster, e se ne prepararono soluzioni più diluite aggiungendo a pesi noti di acido volumi determinati di acqua e ripesando. Se ne misurava poi la densità, e i percenti dedotti da questa concordavano sempre bene con quelli calcolati dalle proporzioni ponderali, confermando così l'accuratezza delle operazioni nostre e, indirettamente, la esattezza dei risultati del van Emster. Si ebbe infatti:

% trovato	52,15	18,69 [1]	9,98	5,20
% calcolato	—	18,69	9,98	5,19.

Le varie soluzioni saline furon preparate per pesata sia del perclorato (seccato su cloruro di calcio pel caso del sale ammonico, o per nuovo riscaldamento in stufa, per il sale sodico) che del liquido aggiunto; questo, se acqua, era stato deaerato per ebollizione, mentre nel caso dell'acido perclorico si sottoponeva la soluzione già preparata al vuoto della pompa ad acqua per un minuto, agitando vivamente.

La misura dei pesi specifici si fece con la stessa tecnica accennata nel precedente lavoro. I risultati ottenuti furono i seguenti:

I. — Perclorato sodico in acqua.

Sale % soluz.	4,00	5,92	8,06	11,97	16,03	20,06
S a 15/4	1,0261	1,0393	1,0544	1,0830	1,1141	1,1460
S a 25/4	1,0233	1,0362	1,0509	1,0788	1,1091	1,1405

Questi numeri sono stati riassunti in formule di interpolazione, e precisamente, invece di una formula di grado 4° o superiore, che li comprendesse tutti, si è giudicato più opportuno calcolare due formule di 3° grado, per le tre percentuali inferiori e per le tre superiori, verificando poi se i valori, extrapolati per una serie, corrispondevano abbastanza bene con quelli sperimentalmente trovati per l'altra. Ciò ga-

(1) Con questo acido si prepararono delle soluzioni i cui pesi specifici non sono stati considerati nel presente lavoro.

rantisce il buon raccordo fra le due formule, e quindi l'assenza di errori sperimentali notevoli nei valori usati per calcolarle. Le espressioni usate sono dunque del tipo $s - s_0 = ap + bp^2 + cp^3$, ove s_0 è il peso spec. dell'acqua, s della soluzione, p la percentuale, e si potrebbe usare i determinanti per calcolare i tre coefficienti a, b, c; ma è assai più comodo l'uso della formula di interpolazione di Lagrange (che esige, come è noto, la presenza di un termine costante) modificando la precedente espressione in

$$\frac{S - S_0}{p} = a + bp + cp^2. \text{ Posto } y = \frac{S - S_0}{p}$$

e inoltre:

$$P_1 = \frac{y_1}{(p_1 - p_2)(p_1 - p_3)\, p_1},$$

$$P_2 = \frac{y_2}{(p_2 - p_1)(p_2 - p_3)\, p_2}, \qquad P_3 = \frac{y_3}{(p_3 - p_1)(p_3 - p_2)\, p_3}$$

si ha allora:

$$a = P_1 p_2 p_3 + P_2 p_1 p_3 + P_3 p_1 p_2 ,$$
$$b = P_1(p_2 + p_3) + P_2(p_1 + p_3) + P_3(p_1 + p_2) , \qquad c = P_1 + P_2 + P_3.$$

Si sono ottenute così le seguenti formule ([5]): a 15°, fra 4 e 8 %:

$$S = 0{,}99913 + 6{,}6205.10^{-3}p + 2{,}84.10^{-5}p^2 + 1{,}46.10^{-7}p^3$$

e fra 12 e 20 %:

$$S = 0{,}99913 + 6{,}5136.10^{-3}p + 4{,}335.10^{-5}p^2 - 1{,}50.10^{-7}p^3.$$

La prima estrapolata per 11,97 % da S = 1,0827, e la seconda extrapolata per 8,06 da 1,05436, in buon accordo coi valori trovati. Per 25° poi si ha: fra 4 e 8 %:

$$S = 0{,}99707 + 6{,}3834.10^{-3}p + 4{,}79.10^{-5}p^2 - 1{,}40.10^{-6}p^3$$

e fra 12 e 20 %:

$$S = 0{,}99707 + 6{,}3933.10^{-3}p + 3{,}43.10^{-5}p^2 + 1{,}63\ 10^{-7}p^3.$$

([5]) Tutti i calcoli di questa nota sono stati eseguiti con valori deipe si spec. dove si era conservata, come cifra di calcolo, la 5ª decimale.

La prima, extrapolata per 11,97 dà s = 1,0779, e la seconda extrapolata per 8,06 dà s = 1,0516, con scarti dal trovato un po' maggiori (tra 9 e 7 della 4ª decimale) ma tuttavia ancora ammissibili. Il raccordo soddisfacente fra le due formule è così provato.

Per riconoscere, anche in questo caso, le variazioni di volume nell'atto della dissoluzione ricorriamo alla convenzione, arbitraria ma semplice, di attribuire al solvente nella soluzione lo stesso volume specifico come allo stato puro: si trova allora i seguenti volumi specifici apparenti (in mm^3 per gr.) pel perclorato sodico.

II. — Volumi specifici apparenti di $NaClO_4$ in acqua.

%₀	4	6	8	12	16	20
V a 15°	343,1	346.9	349,3	353,3	357,0	361,3
V a 25°	360,6	363,0	365,6	368,5	371,3	374,3

L'andamento dei valori presenta qualche piccola irregolarità, comprensibile quando si consideri che lo scarto di 1 nella 4ª decimale del peso specifico porta a uno scarto di 1–2 nelle unità qui considerate: dentro tali limiti i volumi apparenti sono espressi soddisfacentemente dalle formule lineari:

$$V = 339,3 + 1,14\,p \text{ a } 25^0, \text{ e } V = 358,1 + 0,86\,p \text{ a } 25^0.$$

Anzitutto, troviamo confermata anche qui la regola generale secondo cui il volume apparente del sale cresce col crescere della concentrazione, e cresce pure col salire della temperatura. Per confrontare poi questi valori col volume specifico del sale anidro, che non era noto, il primo di noi ha fatto determinare il peso specifico del perclorato sodico alla Dottoressa Sig.na Angelina Vercillo, che mi è qui grato di ringraziare. Per tale misura il sale è stato fuso e versato su lastra di porcellana, frantumato in mortaio caldo e immediatamente riposto in essiccatore ad an. fosforica. Il nostro prodotto cominciava a svolgere ossigeno appena fuso, sopratutto se in crogiolo di platino, per cui conviene operare in crogiolo di porcellana e colla massima rapidità.

Con tutto ciò, non si potè ridurre la quantità di cloruro sodico formato al disotto dell'1 %₀, ma è facile riconoscere che la sua influenza sul peso specifico resta, così, al disotto degli scarti sperimentali. La misura del peso specifico, per la quale si usò come liquido inerte lo

xilene essicato e distillato, richiede qualche precauzione per la igroscopicità del sale e la facilità con cui trattiene bollicine d'aria. Il sale, dopo introdotto nel picnometro, tenuto in stufa, pesato, veniva ancora riportato a 110° e poi coperto con xilene caldo, sottoponendolo quindi al vuoto della pompa ad acqua (con interposizione di un tubo a cloruro di calcio) con continua agitazione, dopo di che si metteva a raffreddare in essiccatore e si portava a livello e pesava. Si trovò così, a temperature fra 10° e 8°, s = 2,502; 2,5028; 2,4968 in media 2,50. Il vol. specifico è quindi 400, e ne deduciamo che nel campo delle nostre misure il perclorato di sodio si scioglie sempre con contrazione.

Per le sue soluzioni in acido perclorico si sono ottenuti questi pesi specifici:

III. — Perclorato sodico in ac. perclorico al 5,20 %.

Gr. % soluz.	4,54	8,01	12,20
S a 15/4	1,0605	1,0850	1,1157
S a 25/4	1,0567	1,0807	1,1106

IV. — Perclorato sodico in ac. perclorico al 9,98 %.

Gr. % soluz.	3,94	8,02	12,06
S a 15/4	1,0864	1,1152	1,1447
S a 25/4	1,0821	1,1101	1,1394

Se calcoliamo al solito modo i volumi apparenti del perclorato sodico si hanno questi numeri:

V. — Volumi specifici apparenti del perclorato sodico.

Sale % gr. soluzione		4	8	12
In acido al 5,20 %	a 15	353,1	354,4	358,2
	a 25	366,5	367,8	371,2
In acido al 9,98 %	a 15	350,2	356,0	361,8
	a 25	357,8	367,4	369,7

Si hanno alcune piccole irregolarità, un po' maggiori che nelle soluzioni acquose e in relazione colla maggiore complessità del sistema, ma dall'insieme risulta indubbio che il volume apparente del perclorato sodico viene notevolmente aumentato dalla presenza dell'acido libero, pur restando inferiore a quello del sale anidro.

Passando al perclorato ammonico, si fecero anzitutto alcune misure orientative della sua solubilità in acido perclorico (dosando per distillazione l'ammoniaca della soluzione satura) e si trovò che verso 11° nell'acido al 9,98 % si scioglie circa 9.2 % (della soluzione) di sale e in quello al 18,69 se ne scioglie 5,8 % Perciò nelle nostre miscele dove, per evitare la evaporazione, la dissoluzione doveva operarsi per semplice agitazione a freddo, ci dovemmo tener naturalmente al disotto di questi valori.

Ecco i risultati ottenuti:

VI. — Perclorato ammonico in acido perclorico al 5,20 %.

Gr. % soluz.	3,05	8,02
S a 15/4	1,0587	1,0685
S a 25/4	1,0550	1,0646

VII. — Perclorato ammonico in acido perclorico al 9,98 %.

Gr. % soluz.	3,99	6,89
S a 15/4	1,0783	1,0923
S a 25/4	1,0741	1,0878

I volumi apparenti, calcolati al solito modo, son riportati nella seguente tabella, dove si trovan pure i volumi in soluzione acquosa, dedotti dai dati ottenuti altre volte dal primo di noi.

VIII. — Volumi specifici apparenti del perclorato ammonico.

Sale % gr. soluzione		4	6	7	8
In acqua	a 15	522,5	523.0	—	524,2
	a 25	534,8	536,2	—	537,5
In acido al 5,20 %	a 15	—	532,0	—	532,5
	a 25	—	543,3	—	542,8
In acido al 9,98 %	a 15	531,2	—	544,4	—
	a 25	536,1	—	551,4	—

Si ha, al solito, qualche piccola irregolarità, ma dall'insieme dei numeri risulta subito che i volumi apparenti del perclorato ammonico in presenza dell'acido sono assai maggiori che in soluzione acquosa, soprattutto per la temperatura più elevata, tanto che già nelle soluzioni più diluite esse eguagliano, e in seguito superano, il volume specifico del sale anidro che è 532, corrispondente al peso specifico 1.88. Il perelorato ammonico perciò si scioglie con aumento di volume nelle soluzioni di acido perclorico qui considerate, confermandosi così le previsioni cui si era accennato al principio di questa nota.

Riportiamo infine i pesi specifici delle soluzioni percloriche, dai cui valori a 15° abbiamo dedotto il percento, come si è detto al principio di questa nota, in base alle tabelle del van Emster, e che han servito a calcolare i volumi apparenti dei suoi sali; e vi aggiungiamo anche i dati per l'acido concentrato originale.

IX. — **Pesi specifici dell'acido perclorico acquoso,**

Gr. °/₀ soluz.	5,20	9,98	18,69	52,15
S a 15/4	1,02976	1,05948	1,11866	1,4355
S a 25/4	1,02680	1,05554	1,11249	1,4259

I pesi specifici dei tre primi acidi a 25° (temperatura per cui finora si han solo pochi dati) sono stati riassunti nella seguente formula di interpolazione:

$$S = 0,99707 + 5,5894.10^{-3}p + 2,1954.10^{-5}p^2 + 5,03.10^{-7}p^3.$$

Naturalmente i dati sperimentali essendo in numero uguale ai coefficienti manca alla formula un controllo diretto, ma una conferma indiretta alla attendibilità dei dati stessi si ha nel calcolo del solito volume apparente, di cui ecco i risultati:

X. — **Volumi specifici apparenti dell'ac. perclorico.**

Gr. °/₀ soluz.	5,20	9,98	18,69
V a 15	428,3	429.7	428,7
V a 25	444,4	446,2	446,2

I numeri della prima linea derivano direttamente dalle misure del van Emster, e poichè quelli della seconda hanno con essi un andamento parallelo sembra che debbano avere una esattezza non molto inferiore. Ne deduciamo quindi che il vol. apparente dell'acido perclorico, entro i limiti delle nostre misure, aumenta notevolmente colla temperatura, ma assai poco con la concentrazione.

* * *

Si è fatto notare sin da principio che l'attribuire esclusivamente al sale le variazioni di volume osservate non è altro che un comodo artificio di calcolo. In realtà invece esse debbono riferirsi prevalentemente al solvente, che è presente in quantità tanto maggiore, come ha stabilito da tempo G. Tammann con la sua teoria delle forze interne nelle soluzioni (*Innere Kräfte und Eigenschaften der Lösungen*, Leipzig, Voss). Sebbene tale teoria sia ancora incompleta, essa interpreta già alcune regolarità, e applicata al caso nostro porta a qualche risultato interessante.

Come è noto, essa si basa sul fatto, che la dilatazione termica delle soluzioni è la stessa del solvente più o meno compresso, per ammettere che in esse il solvente è realmente soggetto a una specie di pressione interna, dovuta alle attrazioni fra esso ed il soluto. E poichè l'acqua compressa si dilata, relativamente, più di quella a pressione ordinaria, ciò spiega la constatazione, fatta da tanti osservatori e anche in questo e nel precedente lavoro, che il volume apparente del soluto risulta sempre maggiore a temperatura elevata che a bassa. Con quel modo di calcolo infatti si mette tutta a carico del soluto la maggior dilatazione del solvente, a cui invece si attribuisce la stessa densità e quindi anche lo stesso coefficiente di dilatazione come allo stato puro.

Così pure la teoria del Tammann spiega qualitativamente il fatto, rilevato anche nel presente lavoro, che i volumi apparenti del solvente risultano maggiori per le soluzioni concentrate. Poichè, infatti, la compressibilità media diminuisce col crescere della pressione, le grandi concentrazioni provocano una contrazione proporzionalmente minore delle piccole, e se si attribuisce tutte le variazioni al volume del soluto questo deve apparire aumentato. La stessa spiegazione vale pel caso, qui sperimentalmente illustrato, dove un sale si scioglie nella soluzione del suo acido, perchè, l'acqua essendo già compressa per la presenza dell'acido, la ulteriore aggiunta del sale vi opera una diminuzione di volume minore che nell'acqua pura.

Di tutti questi fatti, peraltro, la teoria non può sinora dare interpretazioni quantitative, e deve limitarsi a stabilire relazioni empiriche. Il Tammann chiama infatti pressione di coincidenza K quella sotto cui l'acqua si dilata come la soluzione in esame: naturalmente essa cresce con la concentrazione *C*, e per lo più proporzionalmente ad essa, talchè il quoziente K/C (pressione di coincidenza specifica) è praticamente costante, sebbene in rari casi (ac. nitrico, solforico) esso aumenti con la concentrazione. I valori della pressione specifica rappresentano delle grandezze caratteristiche per ogni sostanza; ma finora, anche se riferiti alla concentrazione molecolare, non si son potuti porre in relazione definita con altre proprietà chimico-fisiche: e questa è la direzione in cui la teoria del Tammann attende ulteriore svolgimento.

A ogni modo, tali valori sono stati calcolati per le nostre soluzioni, e sono riportati nella tabella seguente, dove la 1ª colonna contiene le percentuali delle varie soluzioni (riferite come al solito, a 100 p. di soluzione), la 2ª le stesse riferite a 100 p. di solvente (come usa il Tammann), la 3ª le corrispondenti concentrazioni molecolari M (gr. mol. di soluto per 1000 gr. di solvente), la 4ª la dilatazione totale *v* fra 15 e 25, riferita al volume iniziale; da questa, interpolando fra le misure di dilatazione termica dell'acqua compressa dovute all'Amagat e riportate a pag. 62 e seg. della monografia del Tammann, si sono ricavate le pressioni di coincidenza K (colonna 5ª), mentre nella 6ª sono le « pressioni molecolari » K/M. Poichè la nostra soluzione di ac. perclorico al 18,69 % mostra una dilatazione così elevata da non trovare riscontro nelle tabelle del Tammann, si son fatti i calcoli per una al 7,50 % i cui pesi specifici sono stati ricavati per interpolazione dai dati di van Emster e miei.

XI. — **Pressioni di coincidenza delle soluzioni dei perclorati.**

	p	c	M	10^5 v	K	K/M
Acido perclorico	5,20 7,50 9,98	5,49 8,11 11,07	0.547 0,810 1,117	288 333 373	546 1000 1782	998 1235 1565
Perclorato ammonico	5 10 15	5,26 11,11 17,64	0.452 0 957 1,550	265 328 386	363 958 1918	804 1001 1237
Perclorato sodico	5,91 8,06 11,97	6,28 8.77 13,61	0.514 0,720 1,130	301 337 393	677 1033 2019	1317 1435 1785

Risulta dalla tabella che i quozienti K/M, o pressioni molecolari, non sono uguali, a pari concentrazione, per le varie sostanze, e crescono inoltre con la concentrazione, con andamento quasi lineare, ma diverso da caso a caso. Ciò appare nel miglior modo dalla seguente tabella, ove sono le pressioni molecolari corrispondenti a tre concentrazioni M, arbitrariamente scelte, e ricavate per interpolazione grafica, mentre nell'ultima colonna (k) le pressioni sono riferite, caso per caso, al valore per M = 0,5 preso come 1000.

XII. — **Pressioni interne molecolari dei perclorati.**

	M	K/M	k
Acido perclorico	0,50 0,75 1,00	964 1174 1435	1000 1217 1486
Perclorato ammonico	0,50 0,75 1,00	823 918 1018	1000 1102 1237
Perclorato sodico	0,50 0.75 1,00	1307 1458 1671	1000 1115 1279

Dalle ricerche del Tammann risulta che nel caso degli elettroliti la pressione specifica è approssimativamente costante, o cala per le concentrazioni più elevate: un caso, come il presente, dove essa aumenta notevolmente, costituisce perciò una singolarità. Non dovrebbe essere errato attribuire questo comportamento all'anione comune perclorato, tanto più che il Tammann ha stabilito che la pressione molecolare presenta un carattere di addittività ionica (l. c., pag. 84).

Per completezza, riportiamo anche le pressioni di coincidenza per le soluzioni dei sali, secondo la tabella seguente, ove la prima colonna riporta le concentrazioni p del sale e dell'acido (per 100 gr. di soluzione) usate finora, la seconda le concentrazioni molecolari M del sale e dell'acido (riferite a 1000 gr. di solvente), la 3ª l'aumento relativo di volume fra 15 e 25, la 4ª la pressione di coincidenza K, mentre nella 5ª colonna sono le pressioni di coincidenza Kp (che diremo « parziali ») quali spetterebbero a ciascuno dei componenti se fosse solo nella soluzione (dedotte per interpolazione grafica, come sopra), e nella sesta

la loro somma $\sum Kp$; la 7ª dà il rapporto $\sum Kp/K$. Non sono riportati i dati per le soluzioni del sale sodico in acido perclorico al 9,98 % (tranne una) perchè la loro dilatazione termica non trova corrispondenza nelle tabelle del Tammann.

XIII. — **Pressioni di coincidenza delle soluzioni di perclorati in acido perclorico.**

	p	M	10^6 v	K	Kp	$\sum Kp$	$\sum Kp/K$
Perclorato ammonico	6,05 (s) 4,89 (a)	0,577 0,544	349	1175	496 542	1038	0,884
	8,02 (s) 4,78 (a)	0,784 0,545	367	1717	728 545	1273	0,741
	3,99 (s) 9,58 (a)	0,393 1,101	390	1983	305 1700	2005	1,010
	6,89 (a) 9,30 (a)	0,703 1,101	410	2367	637 1700	2337	1,013
Perclorato sodico	8,01 (s) 4,78 (a)	0,751 0,544	400	2080	1097 542	1639	0,788
	4.54 (s) 4,97 (a)	0,409 0,546	353	1290	522 550	1072	0,831
	3,94 (s) 9,59 (a)	0,371 1,101	401	2088	464 1700	2164	1,035

Da questi risultati non possiamo trarre che conclusioni qualitative. Occorre infatti tener presente il fatto (Tammann) che il valore delle pressioni di coincidenza è molto sensibile a errori, anche piccoli, nella dilatazione termica, mentre, come si è accennato, questi sono più facili per soluzioni ternarie come le attuali ([6]).

In generale, noi vediamo che le pressioni trovate sono superiori a quelle calcolate nel modo precedente; e allora, tenendo conto che per le nostre sostanze le pressioni specifiche crescono colla concentrazione, ne deduciamo che, in realtà, nel calcolo delle pressioni parziali bisognerebbe tener conto della concentrazione totale, introducendo, cioè, per ognuno dei due soluti, valori della pressione molecolare corrispondenti a concentrazioni più elevate di quel che non sia la sua concentrazione parziale: si avrebbero così numeri più alti, e migliore accordo con la esperienza. Ciò, del resto, ha anche un semplice senso fisico, in

([6]) Così, nella settima soluzione, un errore di 2 nella quarta decimale della differenza fra i due pesi specifici, a 15 e a 25, farebbe salire la pressione di coincidenza da 2088 a 2400.

quanto evidentemente la pressione interna di ognuno dei due soluti si esercita sul solvente già compresso per azione dell'altro, e sappiamo che la dilatazione termica dell'acqua (da cui si deduce K) cresce colla compressione dell'acqua stessa (7).

I dati però non sono abbastanza precisi per permettere conclusioni definite sul modo di calcolare, su questa base, le pressioni parziali: probabilmente sarebbero necessarie a tale scopo speciali misure dilatometriche. Che anzi, ammessa la generalità della nostra deduzione, possiamo notare che le divergenze dalla regola (come le soluzioni 3ª, 4ª, 7ª, dove la pressione trovata è uguale o inferiore alla calcolata) accennerebbero a piccoli errori (dell'ordine fatto rilevare in nota) nella misura di uno dei pesi specifici, da cui si deduce la dilatazione. Così la teoria del Tammann fornisce un criterio per controllare la concordanza interna di una serie di misure.

* * *

Nel primo nostro lavoro su questo argomento si è calcolato il modulo di Valson per l'anione perclorato, dal confronto fra le soluzioni di cloruro e perclorato ammonico. Possiamo ora calcolarlo anche dal confronto fra le corrispondenti soluzioni sodiche, basandosi sui dati del presente lavoro, pel perclorato, e su quelli del Karsten (riportati, ad es., nelle tabelle del Landolt) pel cloruro. Si hanno così i risultati della seguente tabella, dove la 1ª colonna riporta le concentrazioni p del perclorato, la 2ª la concentrazione molecolare M (per litro di soluzione a 15, usando Na = 23,00, Cl = 35,46); la 3ª il peso specifico trovato s (P) conservando, in questo caso, anche la 5ª decimale, cifra di calcolo; la 4ª quello s (C) delle soluzioni equimolecolari di cloruro sodico (dedotto per interpolazione) mentre nella 5ª è il modulo m (in diecimillesimi) calcolato nel modo usuale.

XIV. — **Modulo dell'anione perclorato.**

p	M	s(P)	s(C)	m
8,06	0,6940	1,05444	1,02781	383,7
11,97	1.0586	1,08304	1,04242	383,7
16,03	1.4583	1,11405	1,05816	383,2

(7) È possibile che considerazioni di questo genere valgano a spiegare il fatto che la addittività ionica delle pressioni di coincidenza, intravista dal Tammann, è, in realtà, solo grossolanamente approssimata.

I singoli valori concordano assai bene fra loro, ma sono un po' diversi da quelli (fra 390,5 e 391,9) trovati nel lavoro precedente, ove si aveva come catione l'ammonio.

Sul potere rifrangente dell'acido perclorico.

In un lavoro precedente di uno di noi ([8]) si è misurato l'indice di rifrazione di alcune soluzioni di acido perclorico a 15° e a 25°, ma non se ne è calcolato il potere rifrangente a 25° perchè non se ne conosceva il peso specifico. Questo può aversi ora dalla formula di interpolazione sopra riportata, e con gli indici già pubblicati si hanno i valori della seguente tabella, ove R è il potere rifrangente (secondo Gladstone) della soluzione.

XV. — **Poteri rifrangenti delle soluzioni di acido perclorico.**

°/o	N_D	s	R
5,01	1,33582	1,02569	0,32741
10,03	3,33918	1,05585	0,32124
14,97	1,34288	1,08735	0,31533

Da questi nnmeri calcoliamo il poterè rifrangente specifico dell'acido puro, ottenendo rispettivamente 0,2119; 0,2113; 0,2121, in media 0,2118; quello molecolare è allora 21,28.

Tale valore è inferiore di circa 1/200 a quello trovato per 15°, che era 21,18: dentro questi limiti, possiamo dire che l'acido perclorico segue la formula di Landolt anche per moderate variazioni di temperatura.

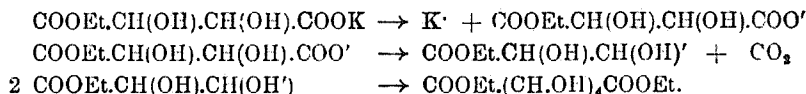
(Prendiamo quest'occasione per segnalare due sviste, del resto facilmente riconoscibili, del lavoro precedente: nella terz'ultima riga a pag. 501 il potere rifrangente molecolare dell'acido cloridrico deve essere 14,51 e non 21,18, e nella prima a pag. 500 la temperatura 25° deve leggersi 20°).

Messina. — Istituto Chimico della R. Università.

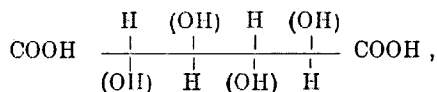
([8]) **A. Mazzucchelli e A. Vercillo.** Questa Gazzetta, 55, 498 (1925).

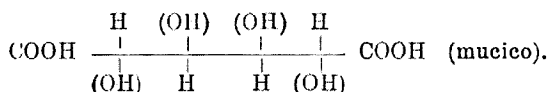
VANZETTI B. L. e MANCA E. — Contributo alla conoscenza dei processi elettrolitici in chimica organica. Sulla scomposizione elettrolitica dell'etiltartrato alcalino.

La scomposizione dell'etere-sale dell'acido tartarico ordinario, che ci proponemmo di studiare, modellandola su quelle ben note, iniziate da Crum Brawn e Walker [1] e utilizzate nelle sintesi di acidi a maggior numero di atomi di carbonio, fu da noi scelta nell' intento di vedere se fosse possibile giungere per sintesi ad un acido bicarbonico a sei atomi di carbonio, del tipo degli acidi saccarici, secondo la reazione:

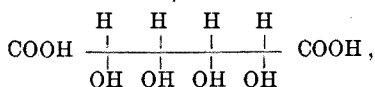
$$\begin{array}{lcl} \mathrm{COOEt.CH(OH).CH(OH).COOK} & \rightarrow & \mathrm{K^{\cdot} + COOEt.CH(OH).CH(OH).COO'} \\ \mathrm{COOEt.CH(OH).CH(OH).COO'} & \rightarrow & \mathrm{COOEt.CH(OH).CH(OH)' + CO_2} \\ \mathrm{2\ COOEt.CH(OH).CH(OH')} & \rightarrow & \mathrm{COOEt.(CH.OH)_4COOEt.} \end{array}$$

Tale sintesi sarebbe stata tanto più interessante, in quanto il suo avverarsi avrebbe messo in luce da un nuovo punto di vista le relazioni stereoisomeriche degli acidi tartrici verso i saccarici.

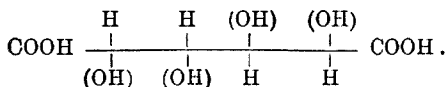
Infatti, se dall'acido tartarico ordinario per eterificazione parziale, non può formarsi che un solo monoetere, il quale, scomponendosi secondo lo schema sovra esposto, dovrebbe dare l'*acido idosaccarico* otticamente attivo:

$$\mathrm{COOH}\ \begin{array}{cccc} \mathrm{H} & \mathrm{(OH)} & \mathrm{H} & \mathrm{(OH)} \\ | & | & | & | \\ \hline | & | & | & | \\ \mathrm{(OH)} & \mathrm{H} & \mathrm{(OH)} & \mathrm{H} \end{array}\ \mathrm{COOH}\ ,$$

e dal levotartrico l' isomero enantiomorfo idosaccarico; dall'acido uvico (racemico) dovrebbero formarsi entrambi gli acidi idosaccarici *d* ed *l*, per unione di due molecole eteree identiche, mentre dovrebbe originarsi *acido mucico* per unione di due radicali eterei enantiomorfi provenienti dalle due molecole enantiomorfe componenti l'acido racemico:

$$\mathrm{COOH}\ \begin{array}{cccc} \mathrm{H} & \mathrm{(OH)} & \mathrm{(OH)} & \mathrm{H} \\ | & | & | & | \\ \hline | & | & | & | \\ \mathrm{(OH)} & \mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{(OH)} \end{array}\ \mathrm{COOH}\ \text{(mucico).}$$

[1] Per la vecchia letteratura sull'argomento vedi: Vanzetti e Coppadoro, questa Gazzetta, 34, 154 (1903): Sintesi elettrolitica dell'acido glutarico; v. pure: Loeb W., Die Elektrochemie organ. Verbindungen ed. Knapp, Halle, 109 e segg. (1905).

E' poi facile vedere che dal mesotartrico si possono avere due eteri enantiomorfi, i quali, unendosi tra di loro, dopo eliminato il carbossile libero, dovrebbero dare l'*acido allomucico*, avente la costituzione:

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & H & H & H & H & & \\
COOH & - & - & - & - & COOH, \\
 & OH & OH & OH & OH & &
\end{array}
$$

mentre l'unione di due residui eterei identici (entrambi destro–, o levogiri) porterebbe alla formazione di uno, o dell'altro *acido mannosaccarico:*

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & H & H & (OH) & (OH) & & \\
COOH & - & - & - & - & COOH. \\
 & (OH) & (OH) & H & H & &
\end{array}
$$

Questa la teoria. In pratica si potevano prevedere subito delle difficoltà, per una simile sintesi, tenuto conto soprattutto della facile ossidabilità degli acidi tartarici e della facile saponificabilità degli eteri tartrici corrispondenti, quest'ultimo si è anzi dimostrato essere l'ostacolo maggiore, specialmente quando la soluzione con cui si opera subisce un certo aumento di temperatura, per l'azione di una corrente di densità piuttosto elevata [2].

Nella vecchia letteratura si trova che l'azione della corrente elettrica sull'acido tartarico ed i suoi sali fu sperimentata, ma senza troppo approfondirla, da Bourgoin [3] e da Kekulé [4], i quali trovarono che l'acido, in seguito alla elettrolisi in soluzione, si ossida, almeno parzialmente, generando CO e CO_2, mentre nella soluzione finale si trova acido acetico. Si riconobbe che il sale potassico neutro dava specialmente CO_2, vicino a poco CO e poco ossigeno, mentre si separava il sale acido. Si trovarono anche piccole quantità di etilene e un po' di etano (dall'acido acetico?) Nel 1894 Miller e Hofer [5], con metodo perfezionato e variando le condizioni d'esperienza, trovarono che una soluzione concentrata di tartrato bipotassico dà, oltre a CO, CO_2 e ossigeno, anche piccole quantità di formaldeide e di acido formico; non trovarono invece l'acido acetico e l'etilene segnalati da Bourgoin. Essi elettrolizzarono

[2] Sulla velocità di saponificazione degli eteri tartrici in soluzione leggermente acida (ac cloridrico 0,1 n. e 0,01 n.) ed a bassa temp. (18° e 25°), v. Jul. Meyer, Z. physik. Chem., **66**, 81 (1902). [3] Bull. soc. chim. (2). **11**, 405 (1869). Compt. rend., **65**, 1144 (1867). [4] Lieb. Ann., **131**, 88 (1864). [5] Ber., **27**, 470 (1894).

anche l'etiltartrato di potassio, ottenendo gli stessi gas in misura variabile con la concentrazione della soluzione ([6]).

Più recentemente l'ossidazione elettrolitica dell'acido tartarico fu studiata a fondo, variando le concentrazioni, la densità di corrente e la natura degli elettrodi, specialmente per le soluzioni acquose dell'acido e per quelle in acido solforico, da Väinö I. Sihvonen di Helsingfors ([7]). Egli trova, tra i prodotti che si formano nella soluzione acquosa dell'acido puro: acido aldossipropionico, il quale finirebbe per trasformarsi in gliossale ed in acido gliossilico; tale scomposizione non avrebbe luogo in soluzione salina neutra. Ha trovato ancora dell'acido acetico, come termine intermedio, traccie di acroleina e poi alcool allilico dal gliossale e dall'etilene. D'altra parte l'acido acetico darebbe etano, formaldeide, acetaldeide ed acroleina ([8]). Si forma pure acido mesossalico, dal quale si ottiene anche acido piruvico, infine acido ossalico. In soluzione acida per acido solforico si otterrebbero acidi diossimaleico ed aldochetopropionico con aldeide glicolica. Nelle soluzioni alcaline e solforiche si formerebbe acido formico, come derivato del gliossale.

PARTE SPERIMENTALE.

La elettrolisi fu da noi sperimentata sul sale di bario e su quello di potassio dell'acido etiltartrico dall'acido tartarico destrogiro.

Abbiamo preparato quantità rilevanti di questo etere monoetilico, che si ottenne col miglior rendimento possibile, seguendo il metodo Guérin ([9]) e P. Walden ([10]), operando ogni volta su 100 gr. di acido e 100 gr. di alcool assoluto, a temperatura non superiore ai 70°. La preparazione del sale di bario si fece nel modo più semplice, trattando la

([6])

Concentr.	CO_2 %	CO %	O_2 %
1:2	85	7,4-4	6,2-8
1:6	53-81	25-3.8	19,6-12
1:15	28-15	65-80	5,1-3,2

([7]) A. Acad. Scient. Fenn. (A) 16, f. 9, p. 1-188 (1921); v. un ampio sunto (Autoreferat) in Chem. Zentr., 3, 864 (1922). ([8]) Scrive testualmente in Ch. Zentr.: « Die Essigsaeure Uebersteht als solche die Elektrolyse nur in *alkal. Losg* und, in *schwefelsaurer Losung*, an platiniertem Platinblech. Am. glattem Pt und Pb wird sie in schwefelsaurer Losung, allein, oder zusammen mit anderen Verbindungen zu Aethan, Formaldehyd und Acroleïn *oxydiert* (!) ». ([9]) Lieb. Ann. 22, 248 (1837) e Ann. Chim. (2), 62, 58 (1836). ([10]) Z. physik. Chem., 8, 474 (1891).

soluzione acquosa dell'etere acido con un eccesso di carbonato baritico a freddo e filtrando la soluzione contenente il sale solubile di bario. Il sale potassico si preparò in due modi: cioè, dall'etere-acido mediante la quantità necessaria e facilmente calcolata di carbonato alcalino, oppure dalla soluzione già preparata di sale di bario, con carbonato alcalino fino a precipitazione completa. Le singole concentrazioni delle soluzioni da sottoporre a elettrolisi si determinavano di volta in volta con una certa esattezza. Si preferì di operare con soluzioni piuttosto concentrate, le quali sembrano prestarsi meglio ai processi di sintesi. Le soluzioni più diluite baritiche, o potassiche, si lasciano facilmente concentrare senza alterazione (come risultava dal controllo sul potere rotatorio specifico, che rimaneva inalterato), purchè la concentrazione avvenga nel vuoto e a bassa temperatura. Si stabilirono così anche le densità delle soluzioni adoperate, in relazione alle concentrazioni, a temperatura ambiente (ca. 15°):

soluzione del sale di	K	24 %	d =	1,09
» »	»	31 %	d =	1,135
» »	»	51 %	d =	1,21
» »	Ba	44,9 %	d =	1,20

Gli spazi anodico e catodico del recipiente in cui si fecero le elettrolisi erano divisi da una membrana sottile, ma resistente, per impedire che i due liquidi si mescolassero tra di loro. I due elettrodi, affacciati l'uno all'altro ai due lati della membrana, distavano solo di pochi millimetri, riducendosi così la resistenza ad un minimo. Il bulbo del termometro, non potendosi introdurre tra i due elettrodi, fu immesso dietro ad uno di essi ed il più vicino possibile. Si elettrolizzò con anodo di lamina di platino, avente la superficie di cm² 5,3 e con catodo di nichelio di cm² 4,8.

Elettrolisi del sale di bario.

Concentrazione della soluzione ca. 50 % (d = 1,21).

Lo stesso liquido fu immesso tanto nello spazio anodico, come nel catodico, e se ne impiegarono così circa 180 gr. in ogni operazione.

Densità di corrente impiegata ca. 9 amp. dm². Voltaggio ai morsetti ca. 10. V. Temperatura di regime, ottenuta tenendo l'apparecchio immerso in ghiaccio durante tutta l'operazione: 10-16° C. Ogni elettrolisi durava circa un'ora, con intervalli di cinque minuti ogni mezz'ora, per

mantenere la temperatura regolata. Raccolti i gas anodici (circa 50 cc.), se ne faceva l'analisi. I risultati sono quì raccolti in cifre arrotondate:

Elettrolisi	CO_2 %	CO %	O_2 %	Differenza a 100
1	46	—	—	—
2	33	9	58	0
3	36	9	52	3
4	37	9	52	2
5	36	6	55	3
6	34	7,7	57	1,3

Nessun liquido speciale si è separato nella cellula. L'anolito ha odore aldeidico. Il liquido catodico è torbido, per formazione di sale baritico insolubile (tartrato, proveniente dalla scomposizione dell'etere e un po' di carbonato, per il passaggio di CO_2 attraverso la membrana,

Il liquido anodico fu estratto con etere. Se ne ebbero circa 10 gr. di estratto sciropposo, amaro, che non reagisce con carbonato alcalino, ma si discioglie nelle sue soluzioni, riduce la soluzione ammoniacale d'argento, la soluzione permanganica e precipita in bianco la soluzione di Fehling. Esso risulta costituito prevalentemente di una miscela dei due eteri mono- e bietilico dell'acido tartarico. Nella saponificazione non dànno altro acido che il tartarico. Le acque madri residue, dopo l'estrazione con etere, non contengono altro che il sale baritico inalterato, oltre al poco tartrato che le rende torbide.

L'elettrolisi fu ripetuta per altre sei ore, in condizioni analoghe, e con lo stesso risultato.

Abbiamo quindi abbandonato il sale baritico per quello potassico, modificando alquanto le condizioni dell'esperienza.

Elettrolisi del sale potassico.

In queste elettrolisi la soluzione del sale etiltartrico fu posta solo nello spazio anodico, mentre nel catodico si metteva una soluzione concentrata di carbonato potassico (ca. 30 %), attraverso la quale si faceva passare una lenta corrente di anidride carbonica, per impedire l'accumulo di alcalinità nello spazio catodico. La concentrazione dell'anolito fu pure variata.

1) Concentrazione della soluzione 28,7 % (d = 1,11).

Densità di corrente ca. 9 amp. dm^2. Temp. di regime 2° a 10°.

Serie di quattro elettrolisi; ogni elettrolisi dura circa un'ora e si

raccolgono ogni volta poco più di 100 cc. di gas anodici, i quali sono ricchissimi di CO_2, proveniente in gran parte dal carbonato (60 a 72 %).

Nel liquido anodico si forma frattanto un abbondante precipitato microcristallino, il quale all'analisi mostra di non essere altro che bitartrato potassico. Inoltre l'anolito ha spiccato odore etereo.

Un'altra serie di cinque elettrolisi fu eseguita con soluzione poco diversa dalla precedente (conc. 28 %) usando però una corrente di più elevata intensità.

2) Conc. della soluzione 28 % (d = 1,10).

Densità di corr. 60 amp. dm². Temp. di regime 15-38°.

Serie di cinque elettrolisi; ogni elettrolisi dura da 15 a 40 minuti, mentre si raccolgono da 100 a 160 cc. di gas anodici.

Risultato analogo al precedente.

Altre due serie di tre o di due elettrolisi furono eseguite su liquido della stessa concentrazione, a temperature di regime di 20-28°, allo scopo sopratutto di raccogliere una quantità di liquido elettrolizzato, sufficiente all'analisi.

3) Conc. della soluzione ca. 30 % (d = 1,135).

Densità di corrente ca. 60 amp. dm². Temp. di regime, v. sotto.

Sette serie, di due a quattro elettrolisi ciascuna. Durata di ogni elettrolisi circa mezza a un'ora e mezza, in cui si raccolsero poco più di 100 cc. di gas anodico, che spesso fu analizzato. Come sempre, in ogni serie il liquido fu rinnovato ed il gas si raccolse ordinariamente dopo aver avviata per una mezz'ora, o anche per un'ora l'elettrolisi.

Nella tabella sottostante sono riassunte le condizioni ed i risultati delle analisi eseguite sui gas anodici:

Serie	N.°	t°	CO_2 %	CO %	O_2 %	Annotazioni
I	1	20-22°	78	16	7,2	Preso il gas dopo ½ ora d'elettr.
	2	18-22°	78	17,7	6,6	» » » 50 min.
	3	18-22°	87	16,5	3,4	» » » 1 ora
II	1	18-22°	74,6	16	10,4	» » » 7 min.
	2	18-22°	—	—	—	Elettrolizz. per 1 ora
	3	20-30°	—	—	—	» » »
III	1	16-22°	77	12	8	Preso il gas dopo 40 min.
	2	18-28°	80	16	9	» » » »
	3	18-28°	—	—	—	Elettrolizz. per 1 ora
	4	18-24°	—	—	—	» » »
IV	1	16-24°	79	15	7	Preso il gas d'opo 1 ora
	2	16-24°	80	11,7	8,7	» » » »
V	1	18-24°	—	—	—	» » » »
	2	16-30°	78	12	10,4	» » » »
VI	1	17-22°	—	—	—	» » » »
	2	18-30°	78,7	13,2	10	» » » »
VII	1	15-24°	—	—	—	Elettrolizz. 1 ora
	2	18-30°	—	—	—	» »

Finalmente un'ultima serie di elettrolisi fu eseguita con una soluzione di concentrazione maggiore :

N.°	t°	CO_2 %	CO %	O_2 %
1	18-24°	73	—	—
2	18-24°	74	13	10.5
3	18-24°	82	6.5	9,4

4) Conc. della soluzione ca. 45 % (d = 1,20).

Densità di corrente ca. 64 amp. dm^2; nelle tre prove il gas si prese sempre dopo mezz'ora di avviamento:

Non eseguimmo una ricerca sistematica degli idrocarburi nelle miscele gassose, ma abbiamo ragione di credere che non se ne possono essere formate che piccolissime traccie, difficilmente rivelabili all'analisi.

Quello che invece non mancava mai era il sale acido (bitartrato potassico), il quale si metteva subito in evidenza intorbidando il liquido.

I *liquidi anodici,* dopo essere stati sottoposti, come si è visto, a parecchie ore di elettrolisi, furono lavorati come segue:

Dapprima si separò il sale cristallino che intorbidava la soluzione e si deponeva lentamente sul fondo dei recipienti. Se ne ebbero quantità rilevanti che, lavate e ricristallizzate a parte, furono riconosciute per *bitartrato potassico* puro. Anche dalle acque madri della sua ricristallizzazione, per lenta evaporazione, si ottennero solo altre porzioni dello stesso sale, senza alcun segno di presenza di altri prodotti. Di molte di queste porzioni furono determinati, a scopo analitico, oltre ai caratteri esteriori, quali la forma cristallina ecc., anche il contenuto in metallo, e più spesso la solubilità, che si aggirava intorno a 0,7 % alla temperatura di circa 22°.

Là dove era possibile, nell'analisi dei prodotti isolati si fecero anche determinazioni di potere rotatorio specifico.

La soluzione anodica, liberata dal bitartrato, fu estratta sistematicamente con etere prima di sottoporla ad ulteriore lavorazione.

L'estratto etereo, dopo evaporato a bassissima temperatura l'etere, lasciò un residuo di circa 8 gr., avente energiche proprietà riducenti. Esso conteneva in prevalenza, come nel caso del sale baritico, gli eteri monoetilico e bietilico dell'acido tartarico, insieme a piccole quantità di *aldeide formica* ed *acetica;* di *acido formico* libero, di *acido acetico,* di *formiato etilico* ed *acetato etilico,* la cui presenza spiegava l'odore aldeidico ed etereo notato in tutti i liquidi anodici. Con la distillazione a

pressione ridotta si poterono separare tutti questi prodotti volatili e sottoporre la miscela all'identificazione dei componenti. Separati gli acidi liberi, mediante salificazione ed una nuova estrazione, si poterono eseguire su di essi tutte le reazioni più tipiche, data la quantità loro piuttosto rilevante. Gli eteri formico e acetico furono riconosciuti per il loro odore caratteristico, ed analiticamente previa saponificazione. Le aldeidi, che pure si erano manifestate per le loro proprietà olfattive, furono anche confermate per via chimica. Il residuo del distillato a pressione ridotta, costituito dagli eteri tartrici, diede per saponificazione solo acido tartarico.

Il liquido anodico residuato dall'estrazione eterea, contiene sopratutto sale potassico ed *acido tartarico* libero. Esso contiene anche tracce di *acido ossalico*. Distillato per quindici minuti in corrente di vapore, diede un liquido acquoso dotato di energiche proprietà riducenti (riduce a freddo le soluzioni di permanganato, ammoniacale di argento, di Fehling), dovute alla presenza di traccie d'aldeidi sfuggite all'estrazione. Anche il residuo della distillazione riduce a freddo il permanganato rapidamente, la soluzione di Fehling, nonchè la soluzione di solfato di rame. Esso contiene, come vedremo tra poco, una notevole quantità di *formiato*. Infatti per concentrazione lenta e sistematica, dopo aggiunta di piccole quantità di acido solforico, il quale permise di eliminare poco a poco buona parte del potassio sotto forma di bitartrato (analizzato tutto), si ottiene un residuo, che lascia cristallizzare da prima il solfato potassico rimasto in soluzione e dopo qualche tempo di permanenza nell'essiccatore e nel vuoto, una discreta quantità di *formiato potassico*. A questo punto le acque madri un po' colorate, lasciano separare anche dell'acido tartarico in grossi cristalli e col loro odore caratteristico fanno sospettare la presenza di un po' d'*acido piruvico*. La presenza dell'acido piruvico venne senz'altro confermata applicando la reazione della fenilidrazina, la quale potè essere condotta in modo affatto caratteristico.

Mai si potè segnalare la presenza di sali o di eteri degli acidi saccarici; possiamo perciò escludere che si siano formati nelle condizioni in cui si sono svolte le esperienze; evidentemente le reazioni sono molto più complicate per questi acidi ossidrilati, specialmente in seguito alle reazioni ossidative, che hanno luogo nell'anolito, al momento della scarica degli ioni corrispondenti.

Per la ricerca di acidi come il glicolico, il gliossilico, il mesossalico e simili avremmo potuto anche noi ricorrere a reazioni colorate, dato che essi non potevano essere presenti che in piccolissime quantità, ma ci guardammo bene dal farlo, prima di tutto perchè nutriamo poca

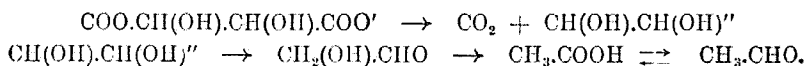
fiducia nelle reazioni colorate in chimica organica, le quali sono quasi esclusivamente reazioni di funzioni e non reazioni individuali e devono interpretarsi sempre con la massima circospezione e poi perchè nel nostro caso la presenza di composti a funzione carbonilica — sia pure in piccola quantità — avrebbero reso illusorio il valore analitico della ricerca.

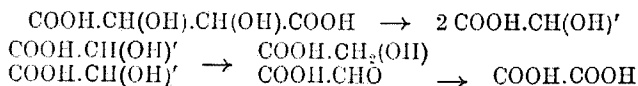
* * *

Quanto alla formazione dei corpi repertati nei liquidi anodici, ecco qualche interpretazione che ci sembra plausibile:

L'*acido formico* che, secondo Sihvonen (loc. cit.) nella elettrolisi dell'acido tartarico in soluzione alcalina o solforica, avrebbe origine dal gliossale, potrebbe originarsi, nel nostro caso, dallo stesso ossido di carbonio nascente all'anodo, per azione sui prodotti della scomposizione elettrolitica dell'acqua stessa (si tratta di piccole quantità), o per la riduzione dell'acido carbonico in prossimità del catodo. Questa ipotesi non ci sembra molto più azzardata di quelle finora emesse. Del resto la formazione di *formaldeide* e del suo acido può prevedersi da reazioni ossidative le più diverse, specialmente se si ammette la possibile presenza all'anodo di resti di catene carboniche come $=CH_2$, $-CH_3$, $-CH=CH-$, ecc. Il fatto poi che si trova questo acido allo stato di etere, oltre che allo stato di sale, può giustificare l'ipotesi che si possa avverare anche il distacco del gruppo —COOEt dalla molecola dell'etere-sale.

La formazione dell'*acetaldeide* e dell'*acido acetico* può attribuirsi all'acido tartarico proveniente dall'etere saponificato, qualora alcune sue molecole si scompongano all'anodo, perdendo simultaneamente i due COO estremi dell'anione bivalente; nel qual caso risulterebbe un troncone di molecola, da cui, per successiva sistemazione, potrebbero derivare l'aldeide ed il suo acido:

$$COO.CH(OH).CH(OH).COO' \rightarrow CO_2 + CH(OH).CH(OH)''$$
$$CH(OH).CH(OH)'' \rightarrow CH_2(OH).CHO \rightarrow CH_3.COOH \rightleftarrows CH_3.CHO.$$

Meno probabile è che la molecola dell'acido tartarico si scinda a mezzo, per dar luogo alla formazione di ossiacido (glicolico), o di aldoacido (gliossilico), d'onde si avrebbe, per ulterioreo ssidazione, acido ossalico:

$$COOH.CH(OH).CH(OH).COOH \rightarrow 2\,COOH.CH(OH)'$$
$$\begin{matrix} COOH.CH(OH)' \\ COOH.CH(OH)' \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} COOH.CH_2(OH) \\ COOH.CHO \end{matrix} \rightarrow COOH.COOH$$

L'acido ossalico che si trova è pochissimo ed è più probabile che si formi in seguito alla totale ossidazione dei due estremi del troncone CH(OH).CH(OH)'' o dei prodotti che da esso derivano ([11]).

In conclusione si vede come l'acido tartarico, allo stato di etere-sale, si comporta verso l'elettrolisi, approssimativamente, come l'acido tartarico stesso, dando alcuni dei prodotti che si possono ottenere con la scomposizione elettrolitica del suo sale alcalino. Qui si trovano in più gli eteri di quegli acidi che si sono originati nell'elettrolisi.

La mancata formazione dell'acido saccarico nell'esperienze descritte, non crediamo che significhi impossibilità assoluta della sua sintesi con la reazione sovraesposta, ma piuttosto difficoltà di raggiungere le condizioni adatte per ottenere del prodotto ricercato quantità sufficienti alla determinazione analitica ed alla separazione. E se ci siamo decisi a pubblicare questa prima parte di lavoro, col modesto interesse che può suscitare, non è detto che rinunciamo a continuare la ricerca delle condizioni più propizie a raggiungere la sintesi proposta — col proteggere, per esempio, in qualche modo, gli ossidrili alcoolici dalle ossidazioni — sintesi che avrebbe, se non altro, un certo pregio dimostrativo nella stereochimica dei saccaridi.

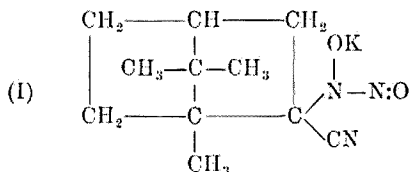
Cagliari. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Ottobre 1925.

([11]) **Secondo il citato lavoro di Sihvonen si avrebbe che nel caso di elettrolisi del l'acido tartarico in soluzione acida, o nei suoi sali acidi, ciò che agisce da depolarizzatore è il gruppo HOOC.(CH.OH)$_2$.COO', mentre nelle soluzioni neutre (tartrati neutri) sarebbe il gruppo NaOOC(CH.OH)$_2$COO'. Nelle soluzioni alcaline agirebbe invece da depolarizzatore la molecola salina indissociata. In quest'ultime soluzioni si formerebbe del mesossalato, come prodotto di depolarizzazione del residuo NaOOC.(CH OH)$_2$COO', mentre come prodotti principali si avrebbero il carbonato e il biossitartrato.**

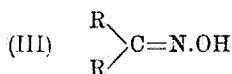
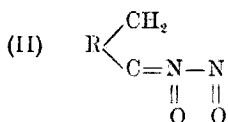
PASSERINI Mario. — Passaggio dalle ossime ai nitrili per mezzo del cianuro di potassio.

Dimostrai in una nota precedente (1) che il cianuro di potassio si addiziona molecola a molecola con i pernitroso-derivati di alcuni chetoni producendo dei sali potassici di nitroso-idrossilamine cianurate.

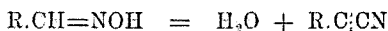
Come esempio, rammento che da pernitroso-canfora e cianuro di potassio ottenni il sale potassico della 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina.

(I)
```
CH2———CH———CH2
|      |      |  OK
| CH3—C—CH3   |  |
|      |      | ,N—N:O
CH2———C———————C<
       |        \CN
      CH3
```

Evidentemente l'azione del cianuro di potassio si esplica in modo particolare sopra il doppio legame, che secondo la formula (II) più probabile dei pernitroso-derivati, esiste fra carbonio ed azoto.

(II)
```
  ,CH2
R<
  \C=N—N
     ||  ||
     O   O
```

(III)
```
R\
  >C=N.OH
R/
```

Nelle ossime dei chetoni (form. III) esiste pure un doppio legame fra carbonio e azoto, però, data la diversità del rimanente della molecola queste sostanze non reagiscono con cianuro di potassio. Difatti ho constatato che tanto la canforossima quanto l'acetofenonossima in soluzione idroalcoolica sottoposte all'azione anche prolungata a caldo del cianuro di potassio rimasero completamente inalterate.

Il cianuro di potassio reagisce invece assai facilmente con le ossime delle aldeidi, però in modo del tutto diverso da quanto fa con i pernitroso-derivati dei chetoni; poichè eliminando da quelle una molecola di acqua, le trasforma nei corrispondenti nitrili.

$$R.CH{=}NOH = H_2O + R.C{:}CN$$

(1) Questa Gazzetta, 50, II, 559.

La trasformazione delle aldossime in nitrili era già stata realizzata da tempo in vari modi.

Rammento infatti che Lach ([2]) ottenne i nitrili per azione dell'anidride acetica sopra le ossime in generale, Hantzsch ([3]) potè avere la stessa trasformazione, facendo agire carbonato sodico in soluzione concentrata e anche acqua sopra gli acilderivati delle ossime β, mentre Minunni e Vassallo ([4]) dettarono il metodo di passare dai benzoilderivati delle ossime α ai corrispondenti nitrili mediante una corrente di acido cloridrico gassoso, secco.

E' pure stato dimostrato che anche il cloruro di tionile ([5]) e recentemente il cloruro di picrile in un caso particolare ([6]) possono trasformare le ossime in nitrili.

La mia reazione con cianuro di potassio è di facile applicazione e vale tanto per le ossime α quanto per le β. Anche i rendimenti sono generalmente discreti, però non tutta l'ossima viene trasformata in nitrile, perchè una parte di essa, spostando l'acido cianidrico del cianuro, si lega col potassio dando un sale che non è più suscettibile di essere trasformato in nitrile per azione del rimanente cianuro.

Difatti ho potuto constatare che la trasformazione in nitrile non avviene quando si tenti far reagire il cianuro di potassio sopra il sale potassico di una ossima.

Per quanto riguarda la mia reazione, penso che l'azione del cianuro di potassio sopra le ossime non debba essere riguardata come una diretta azione disidratante, ma piuttosto una eliminazione di acqua susseguente alla formazione di un prodotto intermedio labile di addizione fra ossima e cianuro di potassio.

Le condizioni in cui la reazione si verifica, cioè la presenza d'acqua nella soluzione e la brevità del riscaldamento, stanno in appoggio a questa supposizione. Aggiungo inoltre che durante la reazione il liquido si colora assai intensamente per lo più in rosso, mentre le ossime di partenza ed i nitrili che nelle reazioni si formano sono incolori.

La formazione di un prodotto intermedio di addizione nel quale più non esistesse il doppio legame fra il carbonio e l'azoto delle ossime, di guisa che la isomeria α e β come nelle ossime più non fosse possibile, si accorderebbe col fatto che per questa reazione si passa egualmente ai nitrili, sia che si agisca su ossime di una forma oppure dell'altra. Devo infine aggiungere che questa reazione avviene per l'azione spe-

([2]) Ber., 17, 1571. ([3]) Ber., 24, 21. ([4]) Questa Gazzetta, 26, I. 456 (1896). ([5]) *Mourell*, Bull. (3) 11, 1067 e Posner, Ber., 30, 1698. ([6]) *Brady* e *Klein*, Bull., 1066 (1925).

cifica del cianuro di potassio, non già per l'alcalinità di questo sale o per azione dell'acido cianidrico che nella reazione si libera. Infatti, bollendo lungamente le ossime delle aldeidi con soluzione idroalcoolica, tanto di carbonato sodico, quanto di acido cianidrico, non potei ottenere il passaggio a nitrili.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione del cianuro di potassio sopra la α-benzaldossima.

Benzonitrile.

Gr. 5 di α-benzaldossima furono trattati con gr. 3,5 di cianuro di potassio e la quantità di acqua e alcool bastante a tenere tutto disciolto a caldo. La soluzione venne fatta bollire a ricadere. Il liquido durante il riscaldamente si colorò in rosso violaceo.

Dopo due ore di ebollizione a ricadere, venne distillato l'alcool ed al liquido restante, venne aggiunta acqua. Precipitò in tal modo una sostanza oleosa che venne separata dalla soluzione acquosa mediante estrazione con etere. La soluzione acquosa conteneva disciolta della benzaldossima sotto forma di sale potassico.

La soluzione eterea sbattuta con soluzione acquosa di idrato sodico, allo scopo di liberarla da una parte di ossima che eventualmente vi si trovasse disciolta, venne poi concentrata a piccolo volume e ben disseccata con cloruro di calcio. Distillata frazionatamente fornì un olio incoloro p. ebullizione 190-191°, che odorava fortemente di benzonitrile e di questa sostanza presentava tutti i caratteri.

All'analisi diede i seguenti risultati:

trov. %: N 13,65.

per C_7H_5N calc. : 13,59.

Azione del cianuro di potassio sopra la β-anisaldossima.

Nitrile dell'acido anisico.

Una soluzione idroalcoolica di gr. 3 di β-anisaldossima ([7]) e gr. 2 di cianuro di potassio venne fatta bollire a ricadere per un'ora e mezzo.

Il liquido si colorò ben presto in rosso.

([7]) La β-anisoldossima venne preparata seguendo il metodo descritto da Beckmann. Ber., 23, 1688.

Venne poi distillata la maggior parte dell'alcool e aggiunta acqua. Si ottenne così un precipitato cristallino che fu separato dalla soluzione acquosa misto ad una piccola quantità di sostanza oleosa. Disciolto in benzolo venne sbattuto con soluzione di soda caustica per liberarlo da un poco di ossima che ancora conteneva.

Nella soluzione acquosa era contenuto un poco di sale potassico dell'ossima.

Concentrando la soluzione benzolica rimase un olio che ben presto si rapprese in una massa cristallina che venne sottoposta a distillazione in corrente di vapore.

Nel distillato passò una sostanza incolora, cristallina, che presentava tutti i caratteri descritti per il nitrile anisico ([8]). Fondeva a 59-60°.

Disseccato nel vuoto su acido solforico fu analizzato:

trov. %:	N	10,80.
per C_8H_7ON calc.	:	10,52.

Azione del cianuro di potassio sopra la α-anisaldossima.

Nitrile anisico.

La α-anisaldossima venne sottoposta all'azione del cianuro di potassio nelle condizioni identiche a quelle descritte per l'ossima β e come in quel caso potè essere trasformata in nitrile anisico.

Azione del cianuro di potassio sopra la ossima β della 2-ossinaftil-1-aldeide.

Nitrile dell'acido 2-ossi-naftil-1-carbonico.

L'ossima venne preparata facendo agire il cloridrato di idrossilamina sul sale potassico della 2-ossi-naftil-1-aldeide.

A questa ossima sembra debba essere assegnata la costituzione β per il fatto che viene trasformata in nitrile mediante la reazione di Hantzsch ([9]).

La reazione con cianuro di potassio venne eseguita impiegando gr. 7 di ossima, gr. 3 di cianuro di potassio, cc. 25 di alcool e cc. 8 di acqua. Dopo tre quarti d'ora di ebullizione a ricadere fu distillato l'alcool e aggiunta acqua. Ottenni così una soluzione torbida e colorata in

([8]) *Minunni e Vassallo,* questa Gazzetta, I, 456 (1896). ([9]) Loc. cit.

bruno che venne bollita con carbone animale, filtrata e acidificata con acido solforico diluito.

Precipitò abbondantemente una sostanza cristallina che fu raccolta su filtro e lavata con acqua.

Cristallizzata da benzolo si presentava in aghetti incolori che sfiorivano all'aria p. f. 151-155° con imbrunimento, pesava gr. 3,5. Disseccata a 100° venne analizzata:

trov. %:	C 78,00;	H 4,35;	N 8,42.
per $C_{11}N_7ON$ calc. :	78,10;	4,14;	8,28.

Questo nitrile, non ancora conosciuto, risultò identico a quello che dalla stessa ossima si può ottenere impiegando il metodo di Hantzsch

Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università. Novembre 1925.

BERNARDI A. e PIACENTINI G. — Nuove combinazioni del cobalto coi nitrofenoli.

Sono note da tempo le combinazioni che i nitrofenoli dànno con sali mercurici [1] e nella letteratura si trovano pure notizie intorno ai picrati di ferro, nichel, zinco, mercurio e manganese, dei metalli alcalini e alcalino-terrosi ottenuti dal Varet [2] Lea [3] Müller [4] Marchand [5] ed altri. Tutti questi sali possono riferirsi ad una formula tipica rappresentata da $R(XO)$ oppure $R(XO)_2$. Se si eccettuano i composti nei quali entra in composizione molecolare anche l'ammoniaca e quelli che possono considerarsi come prodotti di addizione coi picrati alcalini, non si trovano, almeno per quanto ci è noto, che assai scarsi cenni intorno alle combinazioni dei nitrofenoli col cobalto.

E' ricordato un picrato di cobalto ottenuto dal Marchand (loc. cit.) e un altro preparato dal Lea [6] per doppio scambio fra picrato sodico e cloruro di cobalto. Non vi sono accenni intorno a composti analoghi col 0-nitrofenolo e col 2.4 di-nitrofenolo.

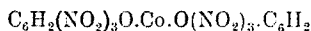
(1) *Hantsch* e *Auld*, Ber., 39, 1105. (2) Bull. soc. chim., 1915, 482. (3) Jahresb., 1858 pag. 415, 1861 pag. 636. (4) Z. anorg. allgem. chem., 1865, 189. (5) Ann., 48, 336; 52, 345. (6) Jahresb., 1861 pag. 414.

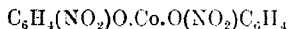
Recentemente il Weinland [7] studiando le combinazioni del cobalto trivalente colla pirocatechina, ha ottenuto una serie di composti assai complessi che peraltro si ottengono cristallini solo in presenza di ammoniaca o di piridina, le quali entrano in combinazione molecolare; ed il Reihlen [8] ha studiato le proprietà chimiche e la colorazione dei complessi formati dalla pirocatechina con ferro, cobalto, nichel, principalmente dal punto di vista delle valenze secondarie dei gruppi ossidrilici che rappresentano il mezzo di salificazione.

Ciò premesso, a noi è parso interessante vedere quale fosse il comportamento dei nitrofenoli coll'idrato cobaltoso di fresco preparato, non solo perchè tale reazione non è ancora stata studiata, ma anche perchè uno di noi [9] sperimentando il contegno dell'idrato cobaltoso con acidi amidati, aveva avuto modo di osservare come con questo mezzo sia facile ottenere sali cristallini, meglio di quanto non si possa fare con reazioni di doppio scambio. D'altra parte poteva presentare qualche interesse il fatto di variare l'ambiente di reazione. E' noto come quasi tutte le combinazioni dei nitrofenoli coi metalli presentano acqua di cristallizzazione, in numero più o meno grande di molecole. Non era illogico pensare che eseguendo la reazione in ambiente alcoolico potessero ottenersi sali anidri o comunque diversi di quelli preparati in soluzioni acquose.

Ciò infatti si è verificato.

Fu fatto reagire in ambiente alcoolico l'idrato cobaltoso preparato di fresco, con O-nitrofenolo, 2-4 dinitrofenolo, e 2.4.6 trinitrofenolo: in tutti e tre i casi si ottennero composti ben cristallizzati colorati in rosso più o meno cupo. Nella reazione fra acido picrico, sciolto in alcool etilico, ed idrato cobaltoso si ottenne in forma cristallina il sale anidro:

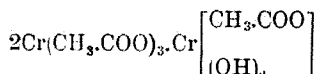
$$C_6H_2(NO_2)_3O.Co.O(NO_2)_3.C_6H_2$$

Analogamente sostituendo all'acido picrico l'O-nitrofenolo e operando in soluzione di alcool metilico, si ottengono cristalli tabulari rosso-granato, la cui composizione corrisponde alla formula:

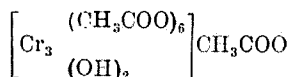
$$C_6H_4(NO_2)O.Co.O(NO_2)C_6H_4$$

Quando si fa reagire in soluzione di alcool etilico il 2-4 dinitrofenolo e l'idrato cobaltoso, si ottiene anche in questo caso la formazione

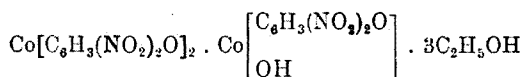
[7] Z. anorg. chem., **102**, 223-240 (1908). [8] Zeit. anal. chem., **123**, 173-195 (1922). [9] Questa Gazzetta, **49**, II, 318.

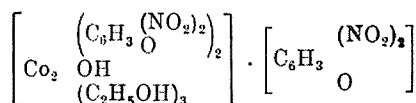
di un sale cristallino, che tuttavia differisce dagli altri analogamente preparati, per essere sale basico e per avere alcool di cristallizzazione. Circa la formula di costituzione di questo nuovo sale non sono possibili per ora altro che congetture, fondate sopra analogie con altri composti. Molti sali basici possono infatti considerarsi come sali complessi polinucleati, come è risultato dalle ricerche di Weinland [10] e di Werner [11].

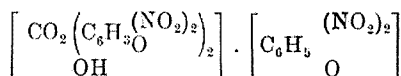
Infatti la costituzione dell'acetato basico di cromo che corrisponde alla formula:

$$2Cr(CH_3.COO)_3.Cr\begin{bmatrix} CH_3.COO \\ (OH)_2 \end{bmatrix}$$

può esprimersi colla formula:

$$\begin{bmatrix} Cr_3 & \begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix} \end{bmatrix} CH_3COO$$

Per analogia al sale basico di cobalto del dinitrofenolo, da noi preparato, che corrisponde alla formula:

$$Co[C_6H_3(NO_2)_2O]_2 \,.\, Co\begin{bmatrix} C_6H_3(NO_2)_2O \\ OH \end{bmatrix} . \, 3C_2H_5OH$$

può attribuirsi la seguente costituzione:

$$\begin{bmatrix} Co_2 & \begin{matrix} \left(C_6H_3 \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ O \end{matrix}\right)_2 \\ OH \\ (C_2H_5OH)_3 \end{matrix} \end{bmatrix} . \begin{bmatrix} C_6H_3 & \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ O \end{matrix} \end{bmatrix}$$

Questo sale riscaldato in stufa verso i 100°, per parecchie ore, perde tutto l'alcool di cristallizzazione trasformandosi nel composto:

$$\begin{bmatrix} CO_2 & \begin{matrix} \left(C_6H_3 \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ O \end{matrix}\right)_2 \\ OH \end{matrix} \end{bmatrix} . \begin{bmatrix} C_6H_5 & \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ O \end{matrix} \end{bmatrix}$$

Poichè sono in corso esperienze intorno ad analoghi sali, ottenuti facendo reagire i nitrofenoli con gli idrati di nichel, rame e manganese è lecito sperare che sia possibile dedurre qualche notizia sicura intorno alla costituzione del sale sopra descritto.

(10) Ber., 41, 3236-42, 2997-47, 2144. (11) Ber., 41, 3447.

PARTE SPERIMENTALE.

Fu preparato l'idrato cobaltoso partendo da $CoCl_2.6H_2O$ assolutamente puro; facendone una soluzione a concentrazione esattamente nota ed aggiungendovi la quantità calcolata di soda caustica in soluzione, ma in leggero difetto; l'idrato cobaltoso raccolto fu lavato prima per decantazione e poi sul filtro per togliere ogni eventuale traccia di alcalinità o di sale cobaltoso, di poi, asciugato fra carta, fu addizionato ancora umido e in eccesso ad una soluzione satura di O-nitrofenolo in alcool metilico e la mescolanza fu mantenuta per parecchie ore all'ebollizione su b. m. con apparecchio a ricadere. Per filtrazione si ottenne un liquido rosso scuro che per raffreddamento lasciò depositare una sostanza cristallina in tavolette prismatiche rosso-granata scuro, che raccolta e seccata fra carta fu purificata dapprima per conveniente digestione in alcool metilico, con che si asportò l'ortonitrofenolo incombinato, di poi per successive cristallizzazioni dall'alcool metilico bollente.

Questa sostanza sottoposta all'azione del calore non dimostra di fondere, ma accostata ad una fiamma su lamina di Pt. deflagra con vivacità. A freddo è poco solubile in acqua, insolubile in alcool metilico, etilico, ed etere: a caldo è meglio solubile in acqua, poco in alcool, insolubile in etere: gli acidi minerali la sciolgono decomponendola, il solfuro d'ammonio e l'idrogeno solforato precipitano il solfuro di cobalto. Analizzata diede i seguenti risultati:

trov. %: N 8,33; 8,07 Co 17,95; 18,17

per $Co(C_6H_4(NO_2)O)_2$ calc. %: N 8,35 Co 17,61 [12]

Analogamente fu operato per ottenere il composto fra l'idrato cobaltoso e il 2.4 dinitrofenolo: la mescolanza di queste due sostanze fu mantenuta in soluzione di alcool etilico, a b. m. all'ebollizione per qualche ora, con apparecchio a ricadere. Per filtrazione si ottenne una soluzione rosso bruna che per raffreddamento depositò una sostanza cristallizzata in prismetti regolari rosso-aranciato bruno, che si purificano per digestione in alcool etilico a freddo e poi per successive cristallizzazioni dello stesso solvente. Questa sostanza raccolta su filtro e seccata fra carta, sottoposta all'azione del calore, non fonde, ma accostata ad una fiamma su lamina di Pt. deflagra con violenza. E' solubile a caldo in acqua e alcool: gli acidi minerali la sciolgono decomponendola, il solfuro d'ammonio, l'idrogeno solforato precipitano il solfuro di cobalto. La soluzione acquosa di questo sale, leggermente

[12] Il cobalto fu determinato per via elettrolitica, l'N col metodo Dumas.

acidulata con acido cloridrico, ha dato positiva la reazione del Vogel per il cobalto bivalente. Questi i risultati dell'analisi:

trov. %: N 10,47 Co 14,03 C_2H_5OH 17,38 ([13])

per $\left\{ \begin{array}{l} Co(C_6H_3(NO_2)_2O)_2. \\ Co(C_6N_2(NO_2)_2O.OH). \\ 3C_2H_5OH \end{array} \right.$ calc. %: N 10.22 Co 14,35 C_2H_5OH 16,74

L'alcool di cristallizzazione fu riconosciuto dalla reazione del Botlinder (bicromato e H_2SO_4) e con quella del Lieben (formazione di iodoformio) poichè entrambe diedero risultati positivi. Analizzata la sostanza dopo dopo averla mantenuta in stufa a 95° per 40 ore (cioè a reso costante), si ebbero risultati concordanti colla formula sopra esposta. Infatti:

trov. %: N 12,71 Co 17,89

per $Co(C_6H_3(NO_2)_2O)_2.Co(C_6H_3(NO_2)_2O.OH)$ calc. %: N 12,29 Co 17,25

Per ottenere il composto fra 2.4.6 trinitrofenolo e idrato cobaltoso fu operato analogamente a quanto detto, facendo reagire a caldo l'idrato cobaltoso, con soluzione satura a freddo di acido picrico in alcool etilico. Tale mescolanza mantenuta all'ebollizione per alcune ore su b. m. con apparecchio a ricadere, diede per filtrazione un liquido bruno aranciato, che per raffreddamento lasciò depositare una sostanza cristallina. Questa fu raccolta e purificata più volte per cristallizzazione dell'alcool etilico bollente; si presentò sotto forma di prismi quadratici romboidali rosso-scuro. Sottoposta all'azione del calore, non fonde, ma accostata su lamina di Pt ad una fiamma esplode violentemente. Questo picrato di cobalto poco solubile in acqua a freddo, è meglio solubile in alcool metilico ed etilico; a caldo è assai solubile in acqua, abbastanza in etere: gli acidi minerali e le basi lo decompongono: il solfuro d'ammonio e l'idrogeno solforato precipitano il solfuro di cobalto nero. Per l'analisi quantitativa non fu possibile determinare l'azoto col metodo Dumas per le violenti esplosioni del sale: fu invece determinato l'N col metodo Joldbauer ([14]) e per controllo l'acido picrico col metodo indicato dal Kuster ([15]). I risultati ottenuti furono soddisfacenti

Il cobalto fu determinato per via elettrolitica previa distruzione della parte organica. Questi i risultati ottenuti:

trov. %: N 15,67 Co 11,73 ac. picrico 88,51

per $Co(C_6H_2N_3O_7)_2$ calc. %: N 16,31 Co 11,45 ac. picrico 88,54

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università 1925.

([13]) Il Co fu determinato per via elettrolitica, l'N col metodo Dumas, ma è da avvertirsi che questa determ. presenta difficoltà per il comportamento al calore della sostanza. ([14]) Z. anorg. chem., 26, 92 (1885). ([15]) Ber., 27, 1102 (1894).

CIUSA R. e BARATTINI G. — Sulla reazione di Doebner. - (Nota V).

Nelle Note precedenti uno di noi (Ciusa) ha mostrato che nella reazione tra β-naftilamina acido piruvico ed un aldeide aromatica si riesce ad isolare oltre al prodotto principale della reazione, acido α-aril-(β)-naftocinconinico, il corrispondente prodotto Py-tetraidrogenato (1). Per ossidazione con permanganato in ambiente alcalino si può passare colla massima facilità dal composto tetraidrogenato al composto non idrogenato (2).

Abbiamo ora effettuato il passaggio inverso: abbiamo cioè ottenuto l'acido Py-tetra-idro α-fenil-(β)-naftocinconinico dall'acido non idrogenato per riduzione con amalgama di sodio. Analogamente riducendo con amalgama di sodio l'α-fenil-(β)-naftochinolina siamo arrivati alla base Py-tetraidrogenata, e da questa, per ossidazione con permanganato ma più nettamente con acido cromico, siamo riusciti a riottenere la base non idrogenata.

A suo tempo (3) è stato mostrato che riscaldando con calce sodata l'acido tetraidrogenato si ottiene la base non idrogenata: evidentemente in quelle condizioni d'esperienza avviene contemporaneamente una decarbossilazione ed una deidrogenazione. Se però si riscalda l'acido Py-tetraidro-α-fenil (β) naftocinconinico nel vuoto ad una temperatura di poco superiore al punto di fusione e fino a che dura lo svolgimento dell'anidride carbonica, rimane un residuo di aspetto resinoso che sciolto in alcool fornisce per aggiunta di acido cloridrico il cloridrato della base idrogenata, ed identico a quello che si ha per riduzione della base.

Il ciclo è così completo.

(1) Questa Gazzetta, **50**, II, 317. (2) Rend. Accad. Lincei, 23, II, 267; Questa Gazzetta, **50**, II, 317. (3) Rend. Accad. Lincei, 22, I, 306.

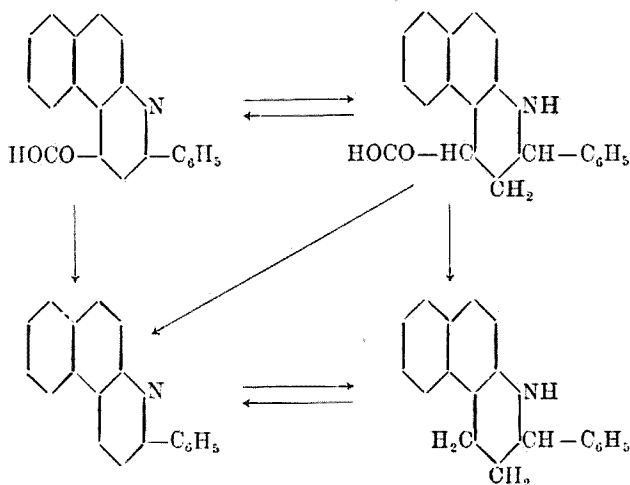
N $\rightleftarrows$ NH

HOCO— —C_6H_5 HOCO—HC CH—C_6H_5

CH_2

N $\rightleftarrows$ NH

—C_6H_5 H_2C CH—C_6H_5

CH_2

PARTE SPERIMENTALE.

1. – La riduzione degli acidi chinolinici ad acidi Py-tetraidrochinolinici è stata già effettuata con stagno ed acido cloridrico ([1]). Noi abbiamo trovato più opportuno sospendere in poca acqua il sale sodico dell'acido α-fenil-(β)-nattocinconinico, ed aggiungere adagio adagio amalgama di sodio al 3 % fino a che tutto il sale passa in soluzione o rimane indisciolta soltanto una piccola quantità di sostanza oleosa. Per successiva neutralizzazione del liquido filtrato con acido cloridrico diluito precipita l'acido Py-tetraidrogenato. Viene purificato col metodo impiegato altre volte da uno di noi (Ciusa), sospendendo cioè l'acido grezzo in poco alcool comune, portandolo in soluzione mediante aggiunta di un piccolo eccesso di soda caustica al 10 % e, dopo filtrazione, precipitandolo con acido acetico glaciale. Il prodotto così ottenuto, filtrato, lavato abbondantemente con alcool e seccato nel vuoto su acido solforico fonde esattamente a 224°, come l'acido tetraidrogenato, che si ha come prodotto secondario nella reazione fra acido piruvico, benzaldeide e β-naftilamina.

trov. %: C 79,17 ; 79,07 ; H 6,14 ; 5,97.
per $C_{20}H_{17}O_2N$ calc. : 79,20 ; 5,56.

2. – Anche la riduzione della chinolina ed omologhi a composto tetraidrogenato è stata effettuata da diversi ricercatori e con vari

([1]) Ber., 17, 765; Ann. 237, 315, 323; Ber., 27, 825.

mezzi: noi abbiamo trovato conveniente impiegare anche in questo caso l'amalgama di sodio.

Gr. 3 di α-fenil-(β)-naftochinolina si sciolgono a caldo in alcool, ed alla soluzione si aggiungono 70 gr. di amalgama di sodio al 3 %. Dopo 24 ore si diluisce con acqua, si estrae con etere e la soluzione eterea, viene successivamente lavata con acqua e seccata con cloruro di calcio.

Per evaporazione dell'etere rimane una sostanza che non siamo riusciti ad ottenere allo stato cristallino: sciolto in alcool fornisce per aggiunta di acido cloridrico concentrato un precipitato cristallino costituito da laminette bianche poco solubili in acqua ed alcool, solubili a caldo in acido acetico e fondenti a 234°.

Questo cloridrato riduce il permanganato ed il cloruro d'oro; sciolto in acido acetico dà, per aggiunta di bicromato potassico, una colorazione od un precipitato (a seconda della concentrazione) rosso bruno; proprietà queste che stanno a dimostrare che si ha a che fare con una Py-tetraidrochinolina (5).

trov. %: N 4,7.
per $C_{19}H_{17}N.HCl$ calc. : 4,5.

Il cloroplatinato si ottiene sciogliendo il cloridrato in poco alcool ed aggiungendo un piccolo eccesso di acido cloroplatinico: polvere gialla microcristallina.

trov. %: Pt 20,56.
per $(C_{19}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$ calc. : 21,02.

La base non idrogenata nelle stesse condizioni non dà il cloridrato ed il cloroplatinato corrispondente cristallizza con una molecola d'acqua.

3. – Per passare dalla base tetraidrogenata all' α-fenil-(β) naftochinolina si può ossidare la base con permanganato in soluzione acida: il rendimento è però assai piccolo. Rendimento quasi quantitativo siamo riusciti ad avere sciogliendo il cloridrato in acido acetico glaciale a caldo ed aggiungendo un leggero eccesso di bicromato potassico. Si ha immediatamente un precipitato rosso bruno che per riscaldamento ulteriore passa in soluzione, mentre contemporaneamente si nota riduzione dell'acido cromico. Per raffreddamento si separa cristallizzato il cromato della base non idrogenata. Per ottenere allo stato libero la base, si diluisce ora il miscuglio con acqua, e si alcalinizza con potassa. Il precipitato dopo seccato si estrae con alcool bollente: per raffreddamento si ottengono delle laminette splendenti che fondono senza ulteriore purificazione a 186°; il punto di fusione misto, con α-fenil (β)-naftochinolina, non si abbassa.

(5) Vedi *Meyer-Jacobson*, Lehrbuch d. org. chem , 2, 3, 945.

4. - Per ottenere la tetra-idro base dell'acido tetraidrogenato si scalda nel vuoto l'acido tetraidrogenato in bagno d'olio tenuto a temperatura non superiore ai 230°.

L'acido fonde (temperatura di fusione 224°) scomponendosi: si continua il riscaldamento fino a che dura lo svolgimento gassoso. Dopo raffreddamento la sostanza rimasta nel pallone (6) si scioglie in poco alcool e si precipita il cloridrato per aggiunta di acido cloridrico concentrato. Si ottengono così laminette bianche fondenti, come quelle ottenute per riduzione diretta della base, a 234°. Questo cloridrato riduce il permanganato ed il cloruro d'oro, e dà, sciolto in acido acetico per aggiunta di bicromato potassico, la colorazione od il precipitato rosso-bruno.

Bari. — Istituto di chimica farmaceutica della R. Università. Ottobre 1925.

CARRARA Gino e COHN Ernst. — **Sopra una pseudocatechina** (1).

Sono noti i lavori di Freudenberg e collaboratori che hanno portato alla determinazione della formula della catechina: a tale sostanza è stata assegnata la formula I in base ai risultati dei seguenti studi:

1) Determinazione della formula del composto che si ottiene scindendo per riduzione in ambiente alcalino l'etere tetrametilico della catechina secondo Kostanecky e metilando. A tale composto corrisponde la formula II (2).

2) Determinazione della formula del prodotto di riduzione (desossicatechina) della sostanza (anidrocatechina) che si ottiene eliminando una molecola d'acqua nella forma cis della catechina (epicatechina); tale sostanza fu ottenuta per sintesi dall'idrocalcone corrispondente per chiusura dell'anello pironico con HCl e successiva riduzione del sale d'ossonio (formula III) (3).

(6) In alcune preparazioni ad una pressione di 10 mm. di pressione la base idrogenata distilla e si raccoglie sotto forma di gocce oleose.

(1) Ringraziamo qui pubblicamente il Prof. Dr. Karl. Freudenberg per tutti i consigli che volle darci durante il nostro lavoro. (2) *Freudenberg*, Ber., 53, 1416. *Freudenberg-Cohn* Ber., 56, 2117. (3) *Freudenberg*, *Wenner*, Ann., 442, 309 (1925).

3) Sintesi dell'etere pentametilico della catechina (epi) da ω-metossiacetoveratrone e aldeide dimetilfloroglucinica ([4]).

Composti di tale specie appartengono al gruppo del flavano e sono precisamente dei flavanoli.

Derivati analoghi, non riscontrati per ora in natura e sostituiti in β nell'anello cromanico (p. es. formula IV) furono ottenuti nelle ricerche che esponiamo valendosi di una singolare trasposizione che subisce la catechina tetrametilata con PCl_5. Tale reazione è dovuta a Drumm, Mac Mahon e Ryan ([5]) che ritennero il prodotto ottenuto una tetrametilclorocatechina.

Però la scissione riduttiva di Kostanecky eseguita da uno di noi su un derivato di tale e loro composto, e cioè sull'anidroderivato che si ottiene eliminando da esso HCl, con piridina, non dà il suaccennato αγ di fenilpropano (II) ma una sostanza differente ([6]).

Già il fatto di una facile eliminazione di acido cloridrico con piridina non concordava con la forma « trans » della catechina da cui era stato ottenuto il cloroderivato.

Concludemmo che il nucleo pironico doveva aver subìto una trasformazione che ci riuscì di spiegare come vedremo e convenimmo di chiamare pseudocatechina la sostanza corrispondente alla catechina dove la trasposizione fosse già avvenuta.

Nella sua memoria Drumm ([7]) dice inoltre di essere riuscito a ridurre l'anidroderivato suaccennato con H_2 e Pt per ottenere una sostanza contenente due atomi di idrogeno in più (tetrametildesossipseudocatechina). Noi ripetemmo tale reazione, ma notammo che, in ambiente privo di acidi minerali, essa non avviene che in minima parte e dà luogo accanto a dessossi-, a prodotto inalterato e ad una sostanza fondente a 174°.

Tale reazione procede invece quantitativamente in presenza di acido libero, il che concorda col fatto che l'anidropseudocatechina dà con HCl in soluzione eterea facilmente un sale di ossonio, che si lascia ridurre quantitativamente a desossipseudocatechina; questo sale d'ossonio, mantenuto in presenza di soluzione eterea di HCl, passa di nuovo in soluzione conferendo a questa un colore violetto intenso pari a quello che si ottiene sciogliendovi il cloroderivato di Drumm; inoltre la soluzione eterea, decolorata con Na_2CO_3, lascia un residuo contenente cloro e che con alcool etilico dà luogo a un etilderivato che non potemmo

([4]) *Freudenberg, Fikenbscher, Harder, Schmidt*, A., 444 (1925). ([5]) Proced. Royal. Irish. Acad., 36, B. pag. 47 e 149. ([6]) *Freudenberg*, Ann., 444 (1925). Costituzione della catechina. ([7]) Loc. cit.

avere puro: esso fondeva però già a 117°, mentre quello che si ottiene dal cloroderivato di Drumm fonde a 123°.

Probabilmente il cloro subisce una trasposizione dall'ossigeno all'anello pironico. Il derivato ottenuto potrebbe essere la forma inattiva del cloroderivato di Drumm. Altri tentativi di riduzione dell'anidropseudocatechina non dettero risultato.

Il cloroderivato di Drumm dette inoltre con acetato sodico, un acetilderivato che, per saponificazione, fornì un composto fondente a 130° identico forse a quello che fu ottenuto per azione di Zn e soluzione di HCl sul cloroderivato in soluzione eterea; in seguito a tale reazione non avviene una riduzione, ma si ottiene un derivato ossidrilato (pseudocatechina tetrametilica?) fondente pure a circa 130°: in parte però viene saponificato un ossimetile, poichè con piridina e anidride acetica può ottenersi un diacetilderivato.

Non avendo però queste ricerche portato luce sulla natura della trasposizione, furono intraprese a tale scopo ricerche sintetiche.

Furono perciò fatte due ipotesi: la prima, che ci sembrò meno probabile, e che cioè l'anello cromanico si fosse trasformato in un anello cumaranico con una trasformazione a tipo retropinacolinico; la seconda, che il nucleo veratrilico avesse migrato da α in β.

A suffragare la prima ipotesi, contro cui però stava la formazione di sali di ossonio ignoti nella classe del cumarano, fu eseguita la sintesi del derivato di scissione riduttiva di formula XI che in tal caso si doveva ottenere; ciò fu ottenuto facendo condensare il nitrile dell'acido omoveratrico con l'etere trimetilico della floroglucina (form. VIII) attaccando un metile al gruppo chetonico (formula IX) col reattivo di Gignard (formula X) e riducendo poi con H_2 e Pt.

Il composto ottenuto però fondeva a 65° differente da quello ottenuto secondo Kostanecki.

Fu anche tentata la sintesi dell'anidro pseudocatechina che a tale ipotesi doveva corrispondere, facendo condensare il sale sodico del dimetilfloracetofenone con bromuro di veratrile (formula XII), con questa condensazione furono ottenuti però due prodotti uno incoloro fondente a 118°, l'altro giallo fondente a 148°; non crediamo che sia al proposito da richiamare l'azione analoga degli alcali sul cumaranone (³) perchè non può qui parlarsi di una simile condensazione: noi riteniamo il composto giallo come veratrildimetilfloracetofenone (formula XIII) e l'altro come un derivato idrossocumaranico (formula XIV) che in caso

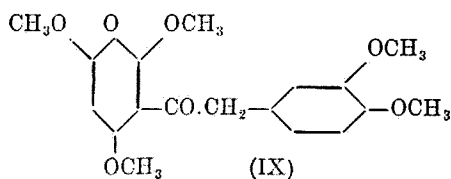
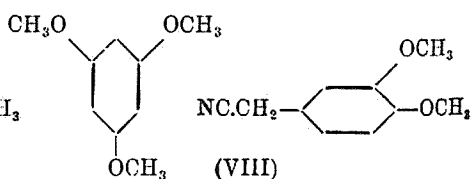
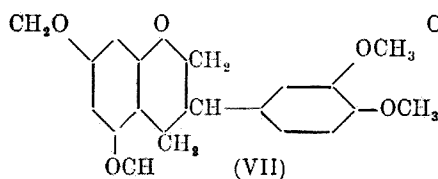
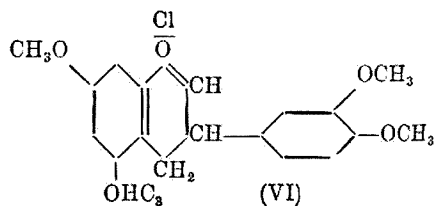
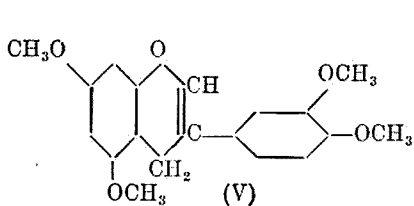
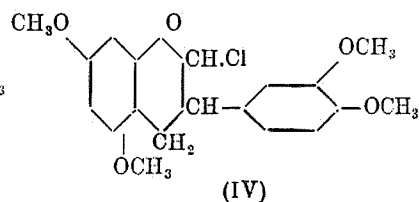
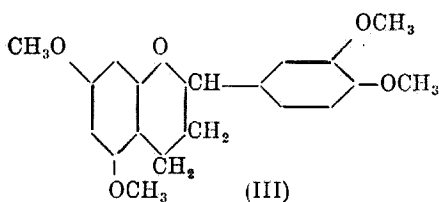
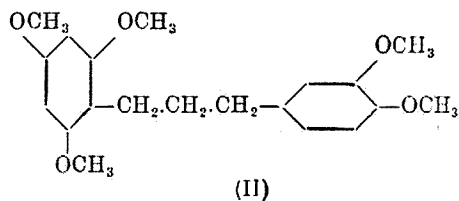
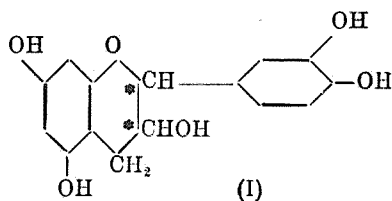
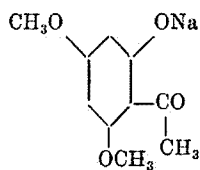
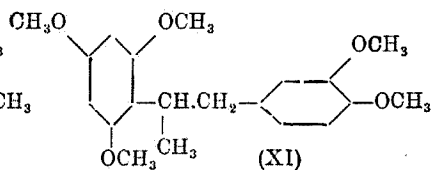
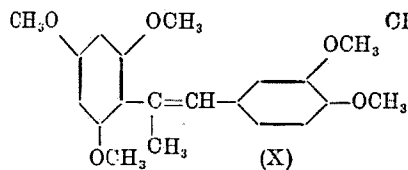
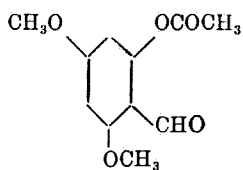
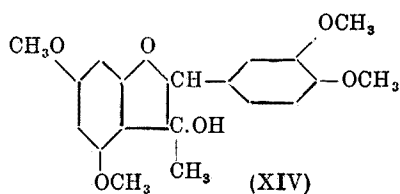
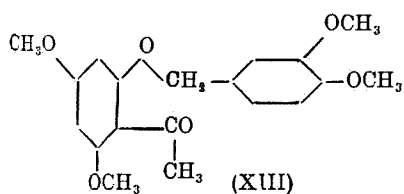
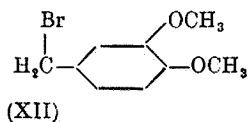
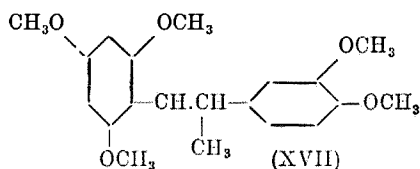
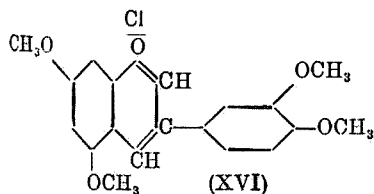
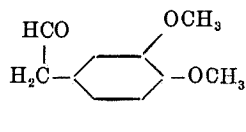
(³) *Fries e Pfaffendorf*, Ber., 43, 212 (1910); 44, 114 (1911).

di giustezza dell'ipotesi avrebbe dovuto essere senz'altro la d-l-tetrametilpseudocatechina o -epicatechina.

La seconda ipotesi si dimostrò invece rispondente a verità; noi ci proponemmo di arrivare ad un sale di ossonio sostituito in β, applicando la nota sintesi di Robinson ([9]); ritenemmo però che si sarebbe presentata qualche difficoltà per la suaccennata probabile mobilità del cloro nei sali di ossonio di questa categoria, e perchè sali ossonici di questo tipo non erano ancora noti. Ad ogni modo, facendo condensare l'aldeide dimetilacetilfloroglucinica ([10]) con aldeide omoveratrica (formula XV) ottenemmo il sale desiderato (formula XVI) che si lascia facilmente ridurre ad un composto (formula VII) identico alla tetrametilpseudodesossicatechina onde risultò dimostrata anche la costituzione degli altri derivati.

Così al cloroderivato di Drumm corrisponde la formula IV, all'anidropseudocatechina (etere tetrametil.) la formula V, al suo sale di ossonio la VI, e al derivato di scissione riduttiva la XVII.

Rimane anche confermato non essere necessario per tali condensazioni e sali di ossonio, che vi sia un sostituente nell'anelle pironico e tanto meno che esso sia in α. È infatti noto che l'aldeide salicilica dà con l'acetaldeide, e facilmente, un cromano ([11]) e nel caso del sale d'ossonio della nostra anidropseudocatechina, per avere il sistema coniugato di doppi legami facente capo all'ossigeno e che viene ritenuto necessario alla formazione dei sali di ossonio, si può ricorrere a considerare anche quelli aromatici dell'anello floroglucinico (come viene posto in evidenza dalla formula VI).

([9]) *Robinson*, Soc. Gennaio 1925. ([10]) Adoperando l'aldeide dimetilfloroglucinica (cioè con l'ossidrile in orto libero) si hanno solo prodotti di polimerizzazione delle aldeidi e appena traccia del composto cercato (identificato al microscopio). ([11]) *Decker e Fellenberg*, Ann., **356**, 281, 295 (1907); 364, 17 (1909).

PARTE SPERIMENTALE.

PARTE I.

Cloropseudocatechina (Formula IV) ([12]).

Gr. 7 di tetrametild. catechina disciolti in 55 cc. CS_2, vengono trattati con gr. 5 di pentacloruro di fosforo: dopo 10 minuti (allorchè comincia a separarsi un prec. rosso) si lava la soluzione due volte con Na_2CO_3 sol. 10 %, si secca su K_2CO_3 anidro, e si svapora all'aria.

Cristallini bianchi che arrossano all'aria, p. f. 110°-112°. Resa gr. 5-5 ½.

TENTATIVI DI RIDUZIONE DEL CLORODERIVATO.

a) *Riduzione con Zn e HCl liq. in sol. eterea. Preparazione della tetrametilpseudocatechina.* — Gr. 3 di tetrametilcloropcatechina vengono disciolti in 100 cc. etere, aggiunti di gr. 6 di Zn e a goccia a goccia di gr. 15 di HCl sol. d. 1,2. Il liquido diventato incoloro, viene lavato con Na_2CO_3 sol. 10 % e seccato su K_2CO_3 anidro.

Evaporato all'aria lascia un residuo cristallino, che ricristallizzato da alcool metilico fonde a 129°-131°. Rendimento 2 gr.

Analisi (B) ([13]):

		C	H
	trov. %:	66,06 ;	6,85.
per $C_{16}H_{22}O_6$ p. m. 346,28	calc. :	65,87 ;	6,41.

Polarizzazione:

Gr. 0,1002 in gr. 4,9302 di soluzione di d. 1,583 (tetracloruro di acetilene) in tubo di 10 cm. ruotano il piano della luce polarizzata di + 1,55°:

$$[\alpha]_{16^0}^{578\mu\mu} = \frac{+1,55^0 \times 4,9302}{0,1002 \times 1,583 \times 1,00} = +48^0, 18^0.$$

Gr. 1 di questa sostanza vengono trattati con PCl_5 in CS_2. Il cloroderivato fonde a 108°; sciolto in alcool assoluto ([14]) dà dopo alcune alcune ore cristallini di etiltetrametilpseudocatechina fondenti a 123°, identici all'etilderivato di Drumm.

([12]) *Drumm.*, l. c. ([13]) Le analisi del presente lavoro furono eseguite dai Signori Dr. Noë *(N)*, Dr. Blummel *(B)*, e Sig.na Dr. Kurrer *(K)*, che qui vivamente ringraziamo. ([14]) *Drumm.*, l. c.

Trimetildiacetilpseudocatechina.

Le acque madri della cristallizzazione della tetrametilψcatechina, svaporate lasciano un residuo non puro, quasi totalmente solubile in alcali, che viene disciolto in 4 gr. di un miscuglio a parti eguali di anidride acetica e piridina. Dopo 6 ore si diluisce con acqua e si ricristallizza il precipitato da alcool etilico; p. f. 99°-100°.

Analisi (B) :

trov. %: C 63,41, 63,53; H 6,06, 6,24.

per $C_{20}H_{22}O_6$ calc. : 63,48; 5,85.

Polarizzazione in tetracloruro di acetilene sost. gr. 0,1008. Soluzione gr. 4,8742 peso spec. della soluzione 1,58. Rotazione — $0,335_0$:

$$[\alpha]^{578\mu\mu}_{16,6^0} = \frac{-0,335 \times 4,8742}{0,1008 \times 1,58} = -10,25^0.$$

b) *Riduzione con $SnCl_2$ e HCl in soluzione eterea* [15]. — La soluzione di $SnCl_2$ in etere saturo di HCl corrispondente a gr. 7,5 di $SnCl_2$, (45 cc.), si addiziona di 3 gr. del cloruro disciolti in 120 cc. di etere. Non si può però identificare il derivato di riduzione che forma probabilmente un composto insolubile col $SnCl_2$.

c) *Riduzioni con amalgama di sodio o con Mg.* — I due reattivi lasciano il prodotto inalterato.

d) *Riduzioni catalitiche.* — L'idrogeno in presenza di Pt catalizzatore [16] lascia inalterato il prodotto disciolto in etere a freddo.

Riducendo invece secondo Roseumund [17] 3 gr. di cloruro in 10 cc. di xilolo bollente con idrogeno in presenza di 2 gr. di Pt [18] si ha eliminazione di acido cloridrico gassoso. La soluzione xilolica viene svaporata dopo filtrazione del Platino e il residuo distillato nel gran vuoto.

Il distillato cristallizza da alcool metilico in belle pagliuzze brillanti fondenti a 125°-126° (circa 1 gr.).

Un prodotto identico si ottiene dal cloruro della tetrametid.l catechina e della tetrametil.l.catechina preparati adattando a questi composti la reazione con PCl_5; ciò conferma che il prodotto è inattivo come venne anche trovato alla polverizzazione.

[15] *Sonn e Müller*, B., **52**, 2, 1927. [16] Ber., 51, 578. [17] Preparato secondo Willstälter, Ber., **54**, 122. [18] Le preparazioni contrassegnate da questo asterisco furono eseguite dal dottor Walter Stoll. Karlsruhe a cui esterniamo i nostri ringraziamenti.

Nonostante la differenza del punto di fusione con l'anidroφcatechina tetrametilica preparata da Drumm (p. f. 134°) e da noi secondo Drumm (p. f. 136°) il prodotto su descritto sembra identico coll'anidrocatechina (o tutt'al più in cis-trans isomeria) poichè dà lo stesso sale d'ossonio di questa (vedi dopo).

Il cloroderivato inoltre per solo ebollizione in xilolo perde acido cloridrico e dà un prodotto identico ai su descritti.

Pentametilpseudocatechina ([19]).

Gr. 4 del cloruro si fanno reagire a freddo con 70 gr. di alcool metilico. Dopo 48 ore si filtrano i cristalli, si sciolgono in poco cloroformio, e si riprecipita con alcool metilico; p. f. 78°,5.

Analisi (N):

trov. %: C 66,27; H 6,84.

per $C_{20}H_{24}O_6$ calc. : 66,63; 6,71.

Polarizzazione:

Sost. 0,692 Soluz. 3,1392 Rotaz. + 4,67°.

$$[\alpha]_{18^\circ,5}^{578\mu\mu} = +132^\circ$$

Tetrametilacetilpseudocatechina ([19]).

Gr. 3 del cloruro si fanno reagire con 1,2 gr. di acetato potassico in 40 cc. di acido acetico glaciale. Dopo ventiquattro ore si filtrano i cristalli, e si ricristallizzano da alcool metilico o etilico p. f. 151°.

Analisi (N):

trov. %: C 64,61; H_2O 6,02.

per $C_{21}H_{24}O_7$ calc. : 64,93; 6,23.

Gr. 0,3846 di sost. adoperano cc. 4,98 $\frac{NaOH}{5}$

$C_2H_3O_2$ trov. %: 11,14.

per $C_{21}H_{24}O_7$ calc. : 11,08.

Polarizzazione:

$$[\alpha]_{17^\circ,5}^{578\mu\mu} = +202$$

([19]) *Vavon*, Compt. Rend., 1912, 154.

Sale d'ossonio della tetrametilanidro-φ-catechina (Formula VI).

Gr. 1 dell'anidroderivato viene disciolto in 15 cc. cloroformio e addizionato di 10 cc. di soluzione satura di HCl in etere. Dopo alcune ore la soluzione che si è intensamente colorata in rosso separa un precipitato cristallino che può essere ricristallizzato in cristalli aghiformi rosso violetti dà soluzione acquosa di HCl. Seccato in essiccatore a temp. ordinaria fonde a 123°-125°.

Da acido cloridrico concentrato viene giù in cristallini rossi chiari che forse contengono acido cloridrico (1 mol.) di cristallizzazione.

Analisi:

Cristalli violetti (B):

trov. %: Cl 9,96.

per $C_{19}H_{21}O_5Cl$ calc. : 9,72.

Nota. — Il rendimento del sale di ossonio è di solo 50 %; la soluzione dopo molto tempo si colora intensamente in violetto intenso. La soluzione violetta decolorata con Na_2CO_3, seccata con K_2CO_3, dà per svaporamento un residuo incoloro contenente cloro che con alcool etilico, dà dopo alcuni giorni cristallini di etiltetrametild.l.φ-catechina (?) impura fondente a 117°.

Tentativo di riduzione dell'anidro-φ-tetrametilcatechina secondo Drumm.

Gr. 0,8 sostanza in 20 cc. di acido acetico + gr. 0,8 Pt vengono ridotti con H gassoso nell'apparecchio apposito; dopo 7 ore (assorbiti 25 cc. H_2) si aspirano i cristalli; nella soluzione è contenuta tetrametilanidro-φ-catechina impura; i cristalli filtrati vengono sciolti in 10 cc. $CHCl_3$ e separati dal platino; alla soluzione cloroformica si aggiungono 20 cc. alcool etilico e si lascia svaporare all'aria. Si hanno cristalli in aghi filamentosi verdastri che cristallizzati da alcool etilico fondono a 174°.

Analisi del composto p. f. 174° (B):

trov. %: C 66,30, 66,50; H 5,45, 5,60.

per $C_{22}H_{22}O_7$ calc. : 66,31; 5,57.

Riduzione del sale d'ossonio della tetrametilanidro-φ-catechina. Preparazione di desossitetrametil-φ-catechina (Formula VII). — Gr. 0,5 del sale di ossonio vengono sciolti in 25 cc. di acido acetico e ridotti con H_2 e 0,5 gr. Pt. La soluzione si scolora rapidamente e dopo due ore la riduzione è completa (Assorbiti 55 cc. H_2). Dopodichè si diluisce con

acqua e si ricristallizza il precipitato da alcool etilico. Piccoli aghi bianchi p. f. 134°.

La medesima sostanza si ottiene riducendo l'anidro-φ-tetrametilcatechina nelle stesse condizioni ma previa aggiunta di 2 goccie di HCl concentrato.

Analisi (B) :

	trov. %:	C 69,01 ;	H 6,65.
per $C_{19}H_{22}O_5$	calc. :	69,07 ;	6,71.

PARTE II.

RICERCHE SINTETICHE.

I. - Sintesi cumaranica.

Alcool veratrilico ([20]). Modificazione al metodo di Vavon. — Gr. 5 di aldeide veratrica (da Vanillina) vengon ridotti con gr. 0,5 di Pt e H_2 in 15 cc. di alcool metilico assoluto. Dopo 2 ore sono assorbiti 700 cc. di idrogeno. Si decanta e senza lavare il platino si introducono nell'apparecchio ancora 15 cc. di alcool metilico contenenti 5 gr. di aldeide veratrica . L'operazione può ripetersi 6 volte. Le acque madri si svaporano e il residuo si distilla a gran vuoto (0,3 mm. 135°-138°) Resa 85 90 %.

Bromuro di veratrile. — Gr. 5 di alcool veratrilico vengono sciolti in 50 cc. benzolo e nella soluzione si fa passare HBr gass. finchè comincia a separarsi una sostanza rossastra. Allora si filtra, si scaccia con aria l'HBr, si secca su $CaCl_2$, si decolora con carbone, e poi si distilla scacciandolo completamente il benzolo. Il residuo oleoso diventa presto cristallino ed è bromuro di veratrile abbastanza puro.

Condensazione di bromuro di veratrile e dimetilfloracetofenone (sale sodico). — Gr. 0,6 di Na si sciolgono in 15 cc. di alcool assoluto e si aggiungono gr. 4,5 del floracetofenone. Precipita subito il sale sodico che filtrato e seccato viene disciolto insieme a 5 gr. di bromuro di veratrile in 30 cc. di acetone anidro. Si fa bollire circa 2 ore e poi si getta in ∽ 150 cc. di acqua. Si separa un olio che viene estratto con molto etere (circa 600 cc.). Si lava la soluzione eterea con sol. 10 % di NaOH e poi si lascia stare 12 ore. Si separa così una sostanza cri-

([20]) *Mannich*, Ber., 43, 195; *Kauffmann Müller*, Ber., 51, 127 (1918)

stallina bianca fondente a 118°. Si filtra la soluzione e si svapora. Il residuo, lavato con etere, si cristallizza frazionatamente tenendo conto che la sostanza bianca è meno solubile.

Si hanno così:

Una sostanza in cristallini bianchi tabulari fondenti a 118° (Formula XIV ?).

Analisi (K):

trov. %: C 65,57, 65,83; H 6,69, 6,56.
per $C_{19}H_{22}O_6$ calc. : 65,88; 6,40.

Una sostanza in aghi giallo chiari fondenti a 148° (Form. XIII ?).

Analisi (K):

trov. %: C 65,85; H 6,62.
per $C_{19}H_{22}O_6$ calc. : 65,88; 6,40.

II. – Sintesi del β-2.4.6.trimetossifenil-α-3.4-dimetossifenil-propano (Derivato di scissione riduttiva).

2-4-6 trimetossifenil, 3-4-dimetossibenzilchetone (Formula IX). — Gr. 1,8 del nitrile dell'acido omoveratrico [21] e gr. 1,7 di trimetilfloroglucina vengono disciolti in 15 cc. di etere assoluto in presenza di un po' di Hg e 1 gr. $ZnCl_2$. Si fa passare 1-1 ½ ore circa HCl gassoso: l'olio separatosi viene disciolto in acqua neutralizzato con NH_3 e fatto bollire 30'. Per raffreddamento cristallizza il chetone p. f. 110°. Resa gr. 1,2.

Analisi (K):

trov. %: C 65,77; H 6,59.
per $C_{19}H_{22}O_6$ calc. : 65,87; 6,40.

β-2-4-6 trimetossifenil-α-3 4-dimetossifenilpropene (Form. X). — Alla soluz. di gr. 0,2 Mg e gr. 1,3 CH_3J in 5 cc. etere anidro si aggiunge gr. 0,8 del chetone disciolti in 6 cc. benzolo. Il precipitato bianco viene con aggiunta di 20 cc. $H_2SO_4$2N. decomposto con raffreddamento in ghiaccio.

Estraendo con etere si allontana la sostanza di partenza inalterata Nelle acque madri è il prodotto cercato che si ottiene svaporandole e distillando il residuo nel gran vuoto tra 200°-230°.

Si ha così un olio che ricristallizzato da alcool amilico dà una sostanza cristallina fondente a 88°.

[21] Loc. cit.

Analisi (K):

trov. %: C 69,75; H 7,28.

per $C_{20}H_{24}O_5$ calc. : 69,74; 7,03.

β-2-4-6-trimetossifenil, 3-4-dimetossifenilpropano (Formula XI). — Gr. 0,2 del propene vengono ridotti con H_2 e gr. 0,1 di Pt in 10 cc. di acido acetico glaciale. Vengono assorbiti 17 cc. di H. Rendimento gr. 0,13 p. f. 65°-66°.

Analisi (K):

trov. %: C 69,58; H 7,73.

per $C_{20}H_{26}O_5$ calc. : 69,33; 7,57.

III. - **Sintesi di 5-7-dimetossi-β-3-4-dimetossifenilcromano** (Form. VII)

(Tetrametildesossipseudocatechina).

Aldeide omoveratrica. — Il derivato bisolfitioo dell'aldeide ottenuto secondo Mannich da 20 gr. di metileugenolo viene lavato con etere (20 cc. e poi decomposto in imbuto separatore in presenza di 50 cc. $CHCl_3$ con soluz. 10 % di NaOH aggiunta goccia a goccia.

La soluzione cloroformica viene poi seccata con Na_2SO_4, liberata al b. m. del $CHCl_3$ e il residuo distillato nel gran vuoto tra 126°-128° (0,6 mm.).

Il distillato è l'aldeide quasi pura. Rendimento 5-7 gr.

Aldeide acetildimetilfloroglucinica. — Gr. 3 di aldeide dimetilfloroglucinica vengono acetilati con 15 cc. piridina + 15 cc. anidride acetica. Dopo 4 ore a temp. ord. si getta in 200 cc. H_2O e si ricristallizza il precipitato da alcool etilico 75 % p. f. 102°. Rendimento quasi quantitativo.

Cloruro di 5-7-dimetossi-β-3 4 dimetossifenil-benzopirilio (Form. XVI). — Gr. 1 di aldeide acetildimetilfloroglucina e gr. 1 di aldeide omoveratrica vengono disciolti in 25 cc. di etere anidro e fatti condensare facendo passare per 1 ora a 0° acido cloridrico gassoso. Dopo aver lasciato ancora ½ ora a 0° la soluzione ben tappata si filtra rapidamente e si lavano i cristalli separati con etere saturo di HCl e poi con etere puro. Il sale di ossonio può essere ricristallizzato da acido cloridrico conc. in aghetti rossi, da acido cloridrico dil. in aghi violetti. Rendimento gr. 0,1 p. f. 123°.

5-7-dimetossi β-3-4-dimetossifenilcromano (Form. VII). — Gr. 0,1 del sale di pirilio in 5 cc. di acido acetico vengono ridotti con H_2 e

gr. 0,1 di Pt. Dopo 2 ore sono assorbiti 18 cc. H_2 (calc, 12,7). Allora si filtra si diluisce con 25 cc. di acqua ghiacciata e dopo 3 ore si filtrano i cristalli bianchi rosati. Si cristallizza più volte da alcool etilico 95 %. Si hanno infine circa mmgr. 20 di cristalli puri p. f. 134°. Misto con dessossi-tetrametilφcatechina (f. 134°) 134°.

Analisi (K):

		C	H
	trov. %:	69,05;	6,85.
per $C_{19}H_{22}O_5$	calc. :	69,07;	6,71.

Baden. — Istituto Chimico del Politecnico di Karlsruhe, 1925.

VECCHIOTTI L. e CARANI N. — Azione dell'acetato mercurico sulla dicloro-anilina 1-2.4.

Uno di noi (Vecchiotti) ha già dimostrato come facendo agire l'acetato mercurico sopra la p-cloroanilina ([1]) e sopra l'o-cloroanilina ([2]) si giunga ad ottenere nel primo caso un composto bianco cristallizzato in aghi prismatici fondenti a 270°, al quale spetta la formula di costituzione (I); nel secondo caso i diversi composti seguenti:

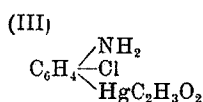
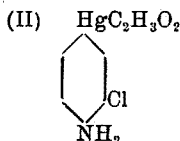
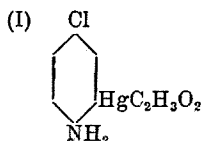
A) **Monoacetatomercurio-o-cloroanilina** (II)

Cristallizzato in lamelle bianche lucenti fondenti a 134°;

B) **Monoacetatomercurico-o-cloroanilina** (III)

(I) Cl — anello benzenico — $HgC_2H_3O_2$ — NH_2

(II) $HgC_2H_3O_2$ — anello benzenico — Cl — NH_2

(III) $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\Cl\\HgC_2H_3O_2\end{cases}$

Cristallizzato in aghi fondenti a 143°, del quale mi fu possibile stabilire la formula di costituzione;

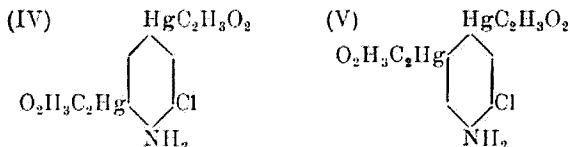
([1]) Questa Gazzetta, 54 (1), 422 (1924). ([2]) Questa Gazzetta, Vecchiotti L. e Michetti Ann., 55 (5), 372 (1925).

C) Biacetatomercurico-o-cloroanilina (IV)

Cristallizzato in aghi bianchi, che si scompongono, senza fondere a 220°;

D) Biacetatomercurico-o-cloroanilina (V)

(IV) $HgC_2H_3O_2$; $O_2H_3C_2Hg$; Cl ; NH_2

(V) $HgC_2H_3O_2$; $O_2H_3C_2Hg$; Cl ; NH_2

Cristallizzato in aghi bianchi fondenti a 242°.

Osservando i composti sopra citati si può constatare che quando il posto para rispetto al gruppo NH_2 è occupato dall'alogeno, il gruppo $(HgC_2H_3O_2)'$ va sempre ad occupare la posizione orto e quando è occupato dall'alogeno il posto orto, rispetto al gruppo NH_2, il gruppo $(HgC_2H_3O_2)'$ va sempre al posto para.

Si può anche rilevare, che quando la posizione para è occupata dall'alogeno, non si possono mai ottenere derivati bimercuriati. Questo medesimo fatto avviene anche nel caso della p.toluidina, come è stato già dimostrato da uno di noi in altre note precedenti ([3]).

Nel caso poi che esistano due gruppi acetomercurici nei composti aventi la posizione orto occupata dall'alogeno, si ha prevalentemente la formazione di una sostanza nella quale i due gruppi $(HgC_2H_3O_2)'$ vanno ad occupare la posizione 4-6 rispetto al gruppo NH_2, ed insieme una sostanza nella quale i due gruppi acetomercurici vanno ad occupare la posizione 4–5 per rapporto al gruppo NH_2, come è stato già dimostrato da L. Vecchiotti e A. Michetti in una nota precedente ([4]).

Non si sono potuti ancora preparare composti allo stato ben puro derivanti dall'azione dell'acetato mercurico sopra la m.cloroanilina, ma le ricerche che sono in corso sono molto promettenti e verranno pubblicate fra breve.

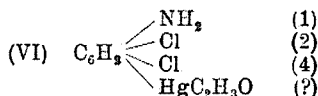
Per allargare le cognizioni sopra lo studio dell'azione dell'acetato mercurico sopra le aniline clorurate abbiamo sperimentato l'azione dell'acetato mercurico sopra la dicloroanilina 1.2.4.

([3]) L. Vecchiotti. Questa Gazzetta, 51, II, 208 (1921); 54, 411 (1924). ([4]) Questa Gazzetta, loc. cit.

A tale scopo abbiamo fatto reagire una molecola di acetato mercurico, in soluzione idroalcolica sopra una molecola di dicloroanilina 1.2.4 sciolta in alcool.

Ottenemmo in tal modo una sostanza bianca cristallizzata in lamelle lucenti aventi il punto di fusione fra 170°-171°.

All'analisi ci è risultato essere un composto monomercuriato corrispondente alla formula bruta:

$$\text{(VI)} \quad C_6H_2 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ Cl & (2) \\ Cl & (4) \\ HgC_2H_3O & (?) \end{cases}$$

Per stabilire la formula di costituzione ne preparammo l'acetilderivato che sciogliemmo in acido acetico glaciale e sottoponemmo poi all'azione prolungata di una corrente di cloro dopo averci aggiunta la quantità calcolata di cloruro di calcio.

Ottenemmo in questo modo la tricloroacetanilide 1.2.4.6 già stata preparata da Beilstein e Kurbatow [5] che cristallizza in aghi fondenti a 204°.

Essendo dunque giunti ad ottenere la tricloroacetanilide 1.2.4.6 abbiamo potuto concludere che il cloro che è andato a sostituire nel nucleo il gruppo ($HgC_2H_3O_2$) è entrato in posizione 6 rispetto al gruppo $NHCOCH_3$) e che quindi al composto mercuriato da noi preparato spetta la formula di struttura (VI).

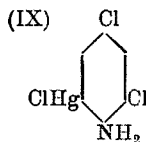
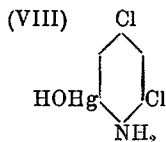
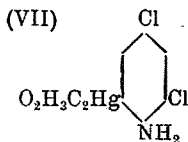
Di questo 6-monoacetatomercurio dicloroanilina 1.2.4 così ottenuto preparammo (VII):

1. *L'idrato.* — Squamme fondenti a 230° (VIII);

2. Il *cloruro.* — Aghi prismatici fondenti a 193° (IX);

(VII) anello benzenico: Cl (alto), $O_2H_3C_2Hg$ (sinistra), Cl (destra), NH_2 (basso)

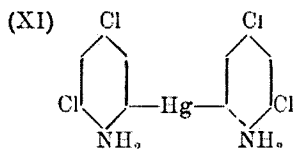
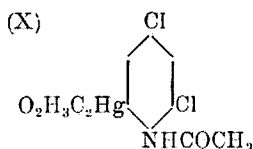
(VIII) anello benzenico: Cl (alto), HOHg (sinistra), Cl (destra), NH_2 (basso)

(IX) anello benzenico: Cl (alto), ClHg (sinistra), Cl (destra), NH_2 (basso)

3. L'*acetilderivato.* — Che annerisce a 230° e fonde a 233° (X);

4. *6-monomercurio bidicloroanilina 1.2.4.* — Laminette bianche fondenti a 168° (XI):

(5) Ann., 196, 232.

(X) [structural formula: benzene ring with Cl at top, $O_2H_3C_2Hg$ on left, Cl on right, $NHCOCH_3$ at bottom]

(XI) [structural formula: two rings each with Cl at top, Cl on outer side, NH_2 at bottom, joined by —Hg—]

Si può adunque concludere dai risultati da noi ottenuti che quando l'acetato mercurico agisce sopra un composto a struttura asimmetrica, come nel caso della dicloroanilina 1.2.4, il gruppo acetomercurico va a porsi nell'anello in modo tale da costituire una sostanza a struttura simmetrica.

PARTE SPERIMENTALE.

6-monoacetatomercurio dicloroanilina 1.2.4.

Gr. 32 di acetato mercurico si sciolsero in 100 cc. di acqua e in 200 cc. di alcool etilico. A questa soluzione limpida si aggiunsero gr. 15,2 di dicloroanilina pure sciolta in alcool. Ottenemmo dapprima un liquido limpido, che lasciato in riposo 48 ore depositò un abbondante precipitato bianco, che separato per filtrazione venne asciugato fra carta.

Per purificarlo lo sciogliemmo in ammoniaca diluita in presenza di acetato ammonico, filtrammo la soluzione e la neutralizzammo con acido acetico diluito. Subito si depositò la sostanza bianca, splendente che cristallizzò dall'alcool in lamelle fondenti a 170°-171°.

La sostanza così ottenuta è solubile in etere, benzolo, cloroformio, alcool etilico e metilico, in ammoniaca in presenza di acetato ammonico.

Questo composto seccato nel vuoto su acido solforico diede alla analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 47,29; Cl 17,21.

per $C_8H_7O_2NCl_2Hg$ calc. : 47,61; 16,90.

Idrato. — Gr. 5 di 6-monoacetato mercurio dicloroanilina 1.2.4 purissimo vennero spappolati con una soluzione al 50 % di potassa caustica e dopo aver lasciato digerire per 12 ore, si diluì con acqua e si filtrò. Ottenemmo una sostanza bianca costituita da squamme che fonde a 230°.

Essa è solubile in acido acetico, alcool, cloroformio e in piccola quantità in altri solventi organici, insolubile in alcool e acqua.

Seccata sul vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

trov. °/₀: Hg 53,15; Cl 18,35.

per $C_6H_5ONCl_2Hg$ calc. : 52,91; 18,78.

Cloruro. — Gr. 4 di dicloroanilina 1.2.4 si sciolsero in 30 cc. di alcool e a questa soluzione fu aggiunta una soluzione di gr. 8 di acetato mercurico in 25 cc. di acqua e 100 cc. di alcool. Si lasciò digerire a freddo (temperatura ambiente) per due giorni, si filtrò e al liquido limpido si aggiunse cloruro di sodio solido. Si separò subito una sostanza bianca che fu purificata facendola cristallizzare dall'alcool. Si ottennero dei magnifici aghi prismatici fondenti a 193°.

La sostanza è solubile in alcool etilico, cloroformio, in benzolo, in ammoniaca per aggiunta di acetato ammonico, solubilissimo in etere, insolubile in acqua

Il composto seccato nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

trov. °/₀: Hg 50,19; Cl 26,48.

per $C_6H_4NCl_3Hg$ calc. : 50,44; 26,86.

Acetilderivato. — Si trattarono 10 gr. di 6-monomercurio bicloroanilina 1.2.4, con eccesso di anidride acetica, si scaldò leggermente a bagno maria fino a che tutta la sostanza non si rapprese in una massa compatta. Dopo 24 ore si filtrò e si raccolse la sostanza che si fece asciugare fra carta. Fonde a 283° ma già a 260° annerisce.

La sostanza ottenuta è poco solubile nei comuni solventi organici, solubile in ammoniaca in presenza di acetato ammonico.

Seccato sul vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. °/₀: Hg 43,00.

per $C_{10}H_9O_3NCl_2Hg$ calc. : 43,29.

6-monomercurio bi-dicloroanilina 1.2.4. — Alcuni grammi di 6-monoacetatomercurio dicloroanilina 1.2.4 vennero fatti digerire per 24 ore con un eccesso di soluzione di bisolfato sodico purissimo al 50 °/₀. Si raccolse, filtrando il liquido, una sostanza bianca che dopo prolungato lavaggio con acqua fu asciugata fra carta.

Essa è solubile in etere e alcool etilico, poco negli altri solventi organici, è insolubile in alcool metilico. Cristallizza in laminette bianche, dall'alcool etilico, fondendo a 168°.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. °/₀: Hg 38,45; Cl 26,82.

per $C_{12}H_8N_2Cl_4Hg$ calc. : 38,31; 27,20.

AZIONE DEL CLORO SOPRA L'ACETILDERIVATO DEL 6 MONOACETATOMERCURICO DICLOROANILINA 1-2-4.

Si sospesero alcuni grammi di acetilderivato del 6-monoacetato mercurio dicloroanilina 1, 2, 4 in acido acetico glaciale, si aggiunse la quantità calcolata di cloruro di calcio, ottenendo così un precipitato bianco, che sotto l'azione del cloro, fatto gorgogliare sul liquido, scomparve completamente.

Si estrasse il liquido limpido con etere, e dopo distillazione del solvente si ottenne un liquido bruno, che diluito con acqua e salato lasciò depositare, dopo riposo di alcune ore, una sostanza bianca, che cristallizzò dall'alcool etilico in aghi fondenti a 203°.

Seccato nel vuoto su acido solforico si ebbero, all'analisi i numeri seguenti:

trov. %: Cl 44,32

per $C_8H_6ONCl_3$ calc. %: Cl 44,65

Queste ricerche vengono continuate.

Bologna. — **Istituto di Chimica della R. Università. Novembre 1925.**

VECCHIOTTI L. — Sulla preparazione delle bijodoacetanilidi. — (Nota I).

I derivati alogenati dell'acetanilide sono stati largamente preparati e studiati da diversi autori, i quali ne stabiliscono le proprietà e le formole di costituzione.

Così le tre monocloroacetanilidi: orto, meta e para fondenti, la prima a 87-88°, la seconda a 72,5° e la terza a 172,5° furono preparate e studiate da Beilstein e Kurbatow (1); le dicloro acetanilidi aventi gli atomi di cloro in posizione 2 3 e 2 4 rispetto al gruppo $(NHCOCH_3)'$ e fondenti rispettivamente a 156-157° e 143, furono preparate similmente dai suddetti autori (2), i quali ottennero anche le tricloroacetanilidi (3)

(1) Ann., 182, 10, 104, 98. (2) Ann., 196, 215, 182, 95; *Witt* Ber., 7, 1602.
(3) Ann., 196, 232.

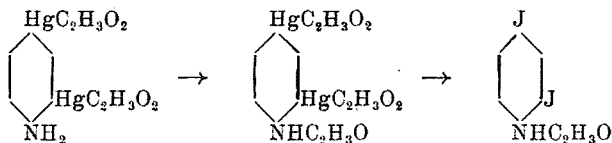
aventi gli atomi di cloro nelle posizioni 2-3-4 (p. f. 120-121); 2-4-5 (p. f. 184-185°) e 2-4-6 (p. f. 204°) rispetto sempre al gruppo ($NHCOCH_3$).

La tetracloroacetanilide, nella quale gli atomi di cloro occupano la posizione 2-3 4-6, avente il punto di fusione a 173-174°, fu pure preparata dagli autori sopracitati (4) mentre la tetracloroacetanilide 1-2 3-4-5 (p. f. 154°) fu ottenuta e studiata da Tust (5).

Le tre monobromoacetanilidi orto (p. f. 99°); meta (p. f. 87,5) e para (p. f. 165,4 (Körner 167-168°), Hubner, furono preparate rispettivamente da Körner (6) da Scheuflen (7) e da Remmers (8) il quale preparò anche la dibromoacetanilide 1-2-4 e la tribromoacetanilide 1-2-4 6 (9).

Infine, delle tre monojodoacetanilidi l'orto, fondente a 109°,5 fu preparata da Körner e Wender, la meta avente il punto di fusione a 119° dagli stessi autori (10) e la para oltre che dagli autori ora citati (11) fu preparata anche per altra via da Michael e Norton (12).

Non conoscendosi fino ad ora delle acetanilidi bijodurate se non quella avente gli atomi di jodio in posizione 3-5 e il punto di fusione 101-102°, preparata da C. Willgerodt e C. Arnaold (13) mi è sembrato interessante intraprendere lo studio della preparazione delle altre bijodoacetanilidi, ed ho incominciato col preparare quella avente gli atomi di jodio nelle posizioni 2-4 rispetto al gruppo ($NHCO.CH_3$)' preparazione che intanto descrivo anche per prendere data. A tale scopo sono partito dal 2-4 biacetatomercurio 1 anilina da me, precedentemente preparata (14) ne ho formato l'acetilderivato, come altra volta ho operato (15) e dopo conveniente purificazione l'ho trattato con la quantità necessaria di jodio disciolto nella quantità corrispondente di soluzione acquosa di joduro di potassio. Ottenni così la dijodoacetanilide 1-2-4 che cristallizzata dall'alcool dette luogo alla formazione di cristalli aghiformi bianchi fondenti esattamente a 169°:

$HgC_2H_3O_2$ / $HgC_2H_3O_2$ / NH_2 → $HgC_2H_3O_2$ / $HgC_2H_3O_2$ / NHC_2H_3O → J / J / NHC_2H_3O

(4) Ann., 196, 237. (5) Ber., 21, 1534. (6) Gazz. Chim. ital., 4, 330. (7) Ann., 231, 175. (8) Ber., 7, 346. (9) Ber., 7, 348-349. (10) Gazz. Chim. ital., 17, 490. (11) Loc. cit. (12) Ber., 11, 108. (13) Ber., 34, 3346. (14) Gazz. Chim. ital., 44, 34 (1916). (15) Loc. cit., 36.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione del 2-4 biacetatomareurio-l-acetanilide.

Gr. 37 di 2 4 biacetatomercurioanilina vennero fatti reagire riscaldando con refrigerante a ricadere con 80 grammi di anidride acetica.

Feci quindi bollire con acqua per decomporre l'eccesso dell'anidride acetica e lasciai raffreddare.

Si separò in questo modo una massa bianca cristallina che raccolsi, lavai e seccai nel vuoto su acido solforico.

Purificai il composto così ottenuto, sciogliendolo in ammoniaca in presenza di acetato ammonico e riprecipitandolo con acido acetico diluito. Ottenni una polvere bianca cristallina costituita da piccoli tetraedri, che non è altro che il 2-4 biacetatomercurioacetanilide, già da me preparato precedentemente ([16]) e fondente a 220°.

Preparazione della 2-4 bijodo-l-acetanilide.

Gr. 7 di 2-4 diacetato mercurico-1 acetanilide furono spappolati con poca acqua e fatti digerire a freddo in un mortaio con gr. 8 di jodio sciolto nella quantità necessaria di soluzione acquosa di joduro di potassio, agitando continuamente per circa un'ora.

Dopo 24 ore di riposo, dal liquido si era separata una sostanza lievemente colorata in giallo che raccolsi filtrando alla pompa, lavai e cristallizzai dall'alcool, ottenendola così in magnifici cristalli aghiformi fondenti a 169°. Questi seccati nel vuoto su acido solforico, dettero all'analisi i numeri seguenti:

		C	H	J
	trov. %:	24,50;	1,98;	65,98.
per $C_8H_7ONJ_2$ calc.	:	24,81;	1,80;	65,62.

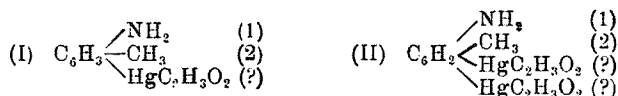
Queste ricerche verranno continuate.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Novembre 1925.

([16]) Loc. cit.

VECCHIOTTI L. — Azione dell'acetato mercurico sulla o-toluidina.

L'azione dell'acetato mercurico (I mol.) sulla o-toluidina (I mol.) fu studiata da W. Schoeller e da Schrauth ([1]) i quali operando in soluzione metilalcoolica riuscirono ad ottenere un composto monomercuriato (15 %) ed uno bimercuriato fondente a 228° corrispondenti rispettivamente alle formule seguenti:

$$(I)\quad C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ CH_3 & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases} \qquad (II)\quad C_6H_2\begin{cases} NH_2 & (1) \\ CH_3 & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases}$$

Di questi due eomposti i suddetti AA. non stabilirono la formula di costituzione, ma accennarono per il secondo alle proprietà che esso probabilmente possiederebbe di fornire dei derivati alogenati, che però non prepararono.

Del solo diacetato mercurico-o-toluidina prepararono la diossimercurio-o toluidina, che riscaldata si scompone senza fondere, e l'acetilderivato sostanza bianca finamente cristallina che fonde a 285°.

Di questo acetilderivato prepararono anche i derivati alogenati.

Nell'occasione delle ricerche sulla mercuriazione dei composti aromatici, della quale mi vado occupando, ho voluto ripetere l'esperienza di W. Schoeler W. Schrauth facendo reagire l'acetato mercurico sull'o-toluidina in quantità equimolari, ma operando in semplice soluzione acquosa anzichè in soluzione metilalcoolica.

Ho ottenuto in primo luogo, una massa biancastra, che non mi è stato possibile studiare, data la sua facilissima instabilità anche alla temperatura ordinaria, e poi dal liquido, separato per filtrazione, una sostanza bianca che purificata convenientemente, cristallizzò dall'alcool in aghi fondenti a 208°.

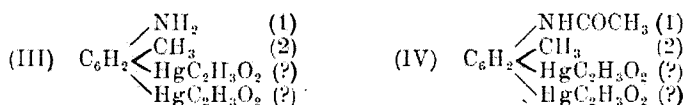
Questo composto, che all'analisi risultò essere un derivato bimercuriato dell'o-toluidina, ed al quale spetta la formula bruta (III); data la forte differenza del punto di fusione non è certamente il composto ottenuto da W. Schoeller e W. Schrauth (p. f. 228°) ma è evidentemente un suo isomero.

Operando in soluzione acquosa non mi è stato possibile riscontrare la presenza del composto monomercuriato osservato dai suddetti autori.

([1]) Ber., 45, 2812.

Allo scopo di determinare la formula di struttura del composto da me ottenuto, ne ho preparato l'acetilderivato trattandolo con anidride acetica in eccesso, ed ho purificato il prodotto sciogliendolo in ammoniaca in presenza di acetato d'ammonio e dalla soluzione filtrata riprecipitandolo poi per neutralizzazione con acido acetico diluito.

A questo composto spetta la formula bruta (IV):

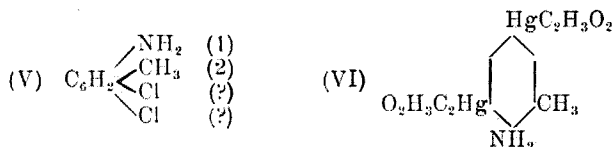
$$(III)\quad C_6H_2\begin{cases}NH_2 & (1)\\ CH_3 & (2)\\ HgC_2H_3O_2 & (?)\\ HgC_2H_3O_2 & (?)\end{cases}\qquad (IV)\quad C_6H_2\begin{cases}NHCOCH_3 & (1)\\ CH_3 & (2)\\ HgC_2H_3O_2 & (?)\\ HgC_2H_3O_2 & (?)\end{cases}$$

e il punto di fusione 219°.

Sospesa poi questa sostanza in acido acetico glaciale aggiunsi la quantità calcolata di cloruro di sodio e sottoposi il tutto all'azione prolungata di una corrente di cloro. Dopo un certo tempo ottenni un liquido limpido che estrassi con etere. Distillato il solvente mi rimase indietro un liquido di forte odore di acido acetico, che trattato con acqua dette luogo alla formazione di un precipitato bianco che cristallizzò dall'alcool in aghi piccolissimi bianchi fondenti a 162-163°.

All'analisi risultò essere una dicloro-o-toluidina (V).

Non essendo però nota la dicloro-o-toluidina fondente a 162-163°, non mi è stato possibile stabilire la formula di costituzione del composto da me ottenuto, ma ho potuto constatare che esso non può avere la formula di costituzione 1-2-4-6(VI).

$$(V)\quad C_6H_2\begin{cases}NH_2 & (1)\\ CH_3 & (2)\\ Cl & (?)\\ Cl & (?)\end{cases}$$

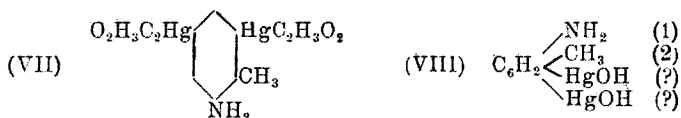
(VI) anello benzenico con $HgC_2H_3O_2$ (in alto), $O_2H_3C_2Hg$ (a sinistra), CH_3 (a destra), NH_2 (in basso)

nè quella 1-2-3-5 (VII); poichè la dicloro-o toluidina che da questi due composti si potrebbero ottenere hanno punto di fusione differenti da quello da me osservato. Infatti, la dicloro o-toluidina 1-2-4-6 fonde a 88° e l'altra 1 2 3 5 fonde a 53°.

Essendo però interessante l'aver potuto preparare una dicloro-o-toluidina, fino ad ora sconosciuta, ho incominciato le ricerche su questa sostanza per poterne stabilire le proprietà e la formula di costituzione dalla quale potrò poi dedurre quella del composto mercuriato da me ottenuto.

Dal diacetato mercurio-o-toluidina quì sopra descritto, sono passato:

a) per azione della potassa caustica (50 %) all'*idrato* costituito da aghi fondenti a 235° (VIII):

(VII) $O_2H_3C_2Hg$–[anello benzenico]–$HgC_2H_3O_2$, CH_3, NH_2

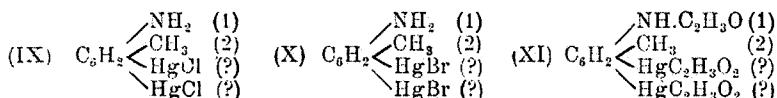
(VIII) $C_6H_2 \langle NH_2\ (1),\ CH_3\ (2),\ HgOH\ (?),\ HgOH\ (?)$

b) per azione del cloruro di sodio al *cloruro* (IX) costituito da aghi bianchi che si scompongono senza fondere a 221°;

c) per azione del bromuro di potassa al *bromuro* (X) aghi bianchi che si scompongono a 232° senza fondere;

d) per azione dell'anidride acetica all'acetilderivato (XI):

(IX) $C_6H_2 \langle NH_2\ (1),\ CH_3\ (2),\ HgCl\ (?),\ HgCl\ (?)$

(X) $C_6H_2 \langle NH_2\ (1),\ CH_3\ (2),\ HgBr\ (?),\ HgBr\ (?)$

(XI) $C_6H_2 \langle NH.C_2H_3O\ (1),\ CH_3\ (2),\ HgC_2H_3O_2\ (?),\ HgC_2H_3O_2\ (?)$

costituito da aghi che cominciano ad annerire a 214° e fondono a 219°.

Riassumendo in questa nota preliminare, i risultati finora ottenuti possono concludere:

1) che il composto da me preparato fondente a 208° è un biacetomercurio-o-toluidina isomero di quello ottenuto da W. Schoeller e W. Schranth che fonde a 228°;

2) che esso non può avere nè la formula di costituzione 1-2-4-6, nè quella 1-2-3-5;

3) che da esso sono passato all' idrato, all'acetilderivato ed ai derivati alogenati corrispondenti;

4) che operando in soluzione acquosa anzichè in soluzione metilalcoolica, non si forma il composto monomercuriato, trovato dai suddetti autori;

5) che sono riuscito per questa via a preparare una nuova dicloro-o toluidina che mi riservo di studiare ulteriormente.

PARTE SPERIMENTALE.

Diacetato mercurio-o-toluidina.

Gr. 32 di acetato mercurico si sciolsero in 100 cc. di acqua. A questa soluzione limpida si aggiunsero a poco o poco ed agitando gr. 10,7 di o-toluidina. Si ottenne un precipitato bianco granuloso che fu separato

per filtrazione e dal liquido filtrato si separò dopo riposo di circa 48 ore una sostanza bianca che fu raccolta sopra un filtro. Questa sostanza fu da prima purificata sciogliendola in ammoniaca diluita in presenza di acetato ammonico, filtrando la soluzione e riprecipitando da essa il composto per neutralizzazione con acido acetico diluito. La sostanza così purificata venne cristallizzata dall'alcool. Si ottennero dei magnifici aghi fondenti a 208°. E' solubile in ammoniaca in presenza di acetato ammonico, in alcool, in etere, in benzolo.

Seccata nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 64,15; C 21,10; H 2,50.
per $C_{11}H_{13}O_4NHg_2$ calc. : 64,20; 21,18; 2,09.

Idrato di diacetatomercurio-o-toluidina.

Alcuni grammi del diacetatomercurio-o-toluidina vennero spappolati in un mortaio con una soluzione al 50 % di potassa e dopo un riposo di ventiquattro ore si aggiunse acqua e si raccolse il precipitato su di un filtro, si lavò accuratamente e si cristallizzò dall'alcool. Si ottenne una sostanza bianca costituita da lamelle fondenti a 235°.

E' solubile in acido acetico, in alcool, cloroformio, e un poco in benzolo, ligroino, insolubile in acqua. Seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 74,35.
per $C_7H_9O_2NHg_2$ calc. : 74,20.

Cloruro di diacetatomercurio-o-toluidina.

Gr. 2 di diacetatomercurio-o-toluidina sciolti in alcool vennero trattati a caldo colla soluzione calda alcoolica della quantità calcolata di cloruro sodico.

Si depositò subito una sostanza cristallizzata in aghi che si scompongono a 221° senza fondere.

La sostanza così ottenuta è poco solubile nei comuni solventi organici e poco anche nell'alcool bollente. Seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 69,20; Cl 12,11.
per $C_7H_7NCl_2Hg_2$ calc. : 69,44; 12,32.

Bromuro di diacetatomercurio-o-toluidina.

Gr. 2 di diacetatomercurio o-toluidina vennero aciolti nella massima quantità di alcool caldo ed alla soluzioue bollente si aggiunse una soluzione alcoolica bollente concentrata di gr. 0,747 di bromuro di potassio. Si depositò per raffreddamento lento una sostanza formata da cristalli aghiformi che si scompongono anuerendo a 232° senza fondere.

Poco solubile in alcool anche a caldo e sugli altri comuni solventi organici.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri :

trov. %: Hg 60,29 ; Br 24,15.
per $C_7H_7NBr_2Hg_2$ calc. : 60,15 ; 24,06.

Acetilderivato del diacetatomercnrio-o-toluidina.

Si trattarono alcuni grammi (10) di diacetatomercurio-o toluidina con anidride acetica in lieve eccesso e si scaldò lievemente a bagno maria in una bevuta chiusa da un tappo attraverso il quale passava un tubo a cloruro di calcio fino, a che tutta la sostanza non si rapprese in una massa compatta. Dopo ventiquattro ore si filtrò, si lavò con acqua il precipitato e si fece cristallizzare dall'alcool. Si ottennero dei bellissimi aghi bianchi fondenti a 219° che a 214° cominciano a divenire neri.

E' poco solubile nei comuni reattivi organici, anche nell'alcool si scioglie stentatamente ed è insolubile in acqua.

Seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 60,08 ; N 1,92.
per $C_{13}H_{15}O_5NHg_2$ calc. : 60,15 ; 2,11.

Azione del cloro sopra l'acetilderivato.

A 10 gr. di sostanza sospesi in acido acetico glaciale si aggiunse la quantità calcolata di cloruro di sodio sciolto in alcool, ottenendo così un precipitato bianco che sotto l'azione del cloro, fatto gorgogliare nel liquido, si sciolse completamente. Si aggiunse allora acqua, si estrasse

poi con etere, che distillato lasciò un liquido di odore pungente, il quale diluito con acqua distillata, lasciò depositare una sostanza bianca che cristallizzata dall'alcool diede luogo alla formazione di bellissimi cristalli aghiformi fondenti a 162-163°.

Seccato nel vuoto su acido solforico dette i seguenti numeri:

trov. %: Cl 40,35.

per $C_7H_7Cl_2N$ calc. : 40,32.

Questa dicloro-o-toluidina non è nota.

Queste ricerche saranno continuate.

Porgo i più sentiti ringraziamenti al dott. Proto Nicola per l'efficace aiuto che mi ha dato nell'esecuzione di queste ricerche.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Novembre 1925.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

RIMINI Guido. — Oro colloidale ed un composto organico d'oro ottenuti per via biochimica. - (Nota preventiva).

Nell'intento di pervenire ad un composto organico d'oro, di origine cellulare, che potesse eventualmente trovare impiego nella terapia tubercolare. volli, fra l'altro, tentare in opportune condizioni l'azione del cloruro d'oro sul lievito compresso di distilleria, sospeso in acqua.

Contrariamente a quanto mi aspettavo, non si notò sul principio nessuna evidente riduzione del composto aurico adoperato, ma invece un immediato assorbimento di esso da parte della poltiglia di lievito, tosto seguito dall'uccisione delle cellule accertata mediante l'osservazione microscopica, col noto procedimento al bleu di metilene e con la semina in adatti terreni nutritivi liquidi.

(Particolare non privo d' interesse è il fatto che uccidendo in precedenza le cellule di lievito mediante riscaldamento, queste, contrariamente a quanto si verifica per i sali di ferro [1], non mostrarono più nessun potere d'assorbimento verso i sali d'oro).

Il liquido di sospensione del lievito, separato da questo per filtrazione subito dopo l'azione del cloruro d'oro, non mostrò le reazioni dell'ione oro, nè una piccola parte di esso lentamente evaporata su b. m. e poi lievemente calcinata, lasciò scorgere la colorazione rosso-violacea così caratteristica nella decomposizione pirogenica di qualsiasi composto d'oro anche presente in tracce. Invece una piccola parte del lievito, ben lavato dopo il trattamento, mostrò in modo assai spiccato tale reazione per via secca, che fu riconosciuta da recente anche assai adatta per la ricerca di minime quantità d'oro nei tessuti e liquidi organici.

Ma se fu molto facile introdurre il composto aurico nell' interno della cellula del *saccaromyces*, assai difficoltoso invece si rivelò il procedimento inverso, cosa che mi fece subito pensare di non essere di fronte ad un semplice fenomeno d'assorbimento, ma ad una avvenuta combinazione del cloruro d'oro con le sostanze endocellulari del lievito, in quanto il composto od i composti organo-metallici risultanti non erano più in grado di attraversare le membrana dall'interno verso l'esterno. E fu soltanto l' ipotesi che il nuovo composto d'oro potesse essere una combinazione del sale adoperato con l'acido nucleinico del lievito, ciò che mi suggerì il metodo di estrazione dell' ignoto prodotto dall' interno

[1] *Stephan*, C. B., 1922 838.

della cellula. Infatti, con lo stesso procedimento adoperato per la preparazione dell'acido nucleinico del lievito di birra, fu possibile mediante digestione del lievito in soluzione di soda caustica estrarre e disciogliere nel liquido alcalino l'ignoto composto evidentemente allo stato di derivato sodico.

A questo punto è particolarmente degno di nota far rilevare che quando il trattamento del lievito con idrato sodico non venne eseguito subito dopo l'azione del cloruro d'oro, ma si lasciò il lievito a se stesso per 24 ore in seno al liquido acquoso che era servito a condurre il sale d'oro nell'interno della cellula, si rese evidente dopo tale periodo di tempo una profonda autolisi in seguito alla quale la poltiglia del lievito disfatto si trovò intimamente mescolata con polvere d'oro metallico, estremamente sottile, mentre il liquido acquoso mostrò ora in modo assai evidente la reazione per via secca dei composti d'oro.

Ciò stava a dimostrare che l'ignoto composto organo-metallico, originatosi in principio, a causa del processo di autodigestione si era ridotto in parte in oro metallico ed in parte in altro composto organico d'oro più semplice e solubile nel liquido acquoso acido. Alcalinizzando infatti questo liquido, separato prima dal lievito disfatto, si ottenne abbondante precipitato roseo-carnicino, fioccoso, che raccolto su filtro si dimostrò essere un composto organico contenente circa il 30 % d'oro. La sua costituzione chimica, per le difficoltà incontrate nella purificazione, è ancora in istudio e sarà oggetto di prossima nota. Ma intanto può accennarsi fin d'ora che si tratta di una sostanza di natura acida, solubile nell'acqua e negli ordinari solventi organici, mentre il derivato sodico mostra comportamento opposto.

Nel caso in cui il lievito non fu abbandonato al processo di autofagia, ma venne trattato subito dopo l'azione del cloruro d'oro e previa separazione dal liquido di reazione, con soluzione d'idrato sodico e così lasciato per 12 ore, si osservò che il liquido alcalino, separato per filtrazione dalla massa cellulare disfatta e acidificato prudentemente con acido cloridrico, generò un precipitato fioccoso, bianco-giallognolo, che nel corso di pochi minuti assunse colorazione violaceo-bruna stabile. Tale precipitato, trasportato su filtro e lavato con acqua, tosto che le ultime tracce d'acido cloridrico vennero eliminate, si disciolse completamente in acqua e la soluzione ottenuta, limpidissima e di un bel colore rosso-porpora, mostrò tutti i caratteri delle soluzioni d'oro colloidale rosso ottenute per altra via e con procedimenti lunghi e delicati. Infatti, oltre alla circostanza che la fase dispersa non mostrò nessuna diffusione attraverso membrana animale, e nessuna omogeneità mostrò la soluzione di fronte all'esame con mezzi ottici, il colloide venne fa-

cilmente flocculato da minime quantità d'acido cloridrico e dei più svariati agenti chimici. La soluzione lasciata a sè per qualche tempo, separò lentamente il colloide irreversibile, ma fu possibile evitare tale lenta e continua separazione con l'aggiunta di glucosio come stabilizzatore. Di più, la soluzione colloidale, evaporata nel vuoto su acido solforico. lasciò un residuo solido, bruno-rossastro, in cui fu facile dimostrare la presenza di notevoli quantità d'oro metallico (circa il 60 %) e di un composto organico azotato.

In definitiva, quest'oro colloidale è molto analogo al colloide di Paal [2] con la differenza che invece dell'acido lisalbinico, come sostanza peptizzante, quì abbiamo probabilmente un prodotto derivante dalla decomposizione idrolitica dell'acido nucleinico.

Come può spiegarsi il processo di formazione del mio oro colloidale? Si può ammettere che il composto d'oro instabilissimo, che si separa per azione dell'acido cloridrico sul liquido alcalino di digestione del lievito, venga immediatamente ridotto dalle sostanze riducenti (pentosi, ecc.), provenianti dalla decomposizione idrolitica dell'acido nucleinico ad oro colloidale, che per la presenza dell'elettrolita acido subisce la flocculazione. Ma con tale ipotesi dovremmo anche accettare la esistenza di un "sol" metallico reversibile soltanto in ambiente tutto speciale. Comunque, anche lo studio del processo di formazione del colloide è intrapreso per riferirne prossimamente.

PARTE SPERIMENTALE.

PREPARAZIONE DEL COMPOSTO « ROSA ».

Gr. 100 di lievito compresso di distilleria, freschissimo, fu spappolato a freddo in circa 500 cc. di acqua. A parte si disciolsero nella sufficiente quantità d'acqua gr. 4,5 di cloruro aurico e tale soluzione fu versata goccia a goccia nella sospensione acquosa del lievito mantenuta continuamente in agitazione. Si abbandonò il tutto al processo di autodigestione a circa 30-35°. Dopo tale tempo si separò per filtrazione il liquido acquoso che fu accuratamente alcalinizzato con idrato sodico, ed il precipitato roseo ottenuto fu raccolto su filtro, lavando infine abbondantemente con acqua.

[2] *Paal*, Ber., 35, 2245.

PREPARAZIONE DELL'ORO COLLOIDALE.

Si procedette in principio come per la preparazione precedente, però in luogo di abbandonare il lievito al processo di autolisi, si lasciò in riposo soltanto per mezz'ora, si decantò il liquido limpido sovrastante e la poltiglia fu raccolta su filtro a pompa, lavando alla fine molto accuratamente con acqua. Si staccò quindi dall'imbuto la massa compressa del lievito che venne spappolata a freddo in eccesso di soluzione acquosa di idrato sodico a 32° Be' e così lasciata per 12 ore; dopo di che si filtrò il liquido alcalino attraverso amianto calcinato.

Il filtrato fu posto in bagno d'acqua fredda e acidificato prudentemente sotto continua agitazione con acido cloridrico conc., lasciò separare abbondante precipitato bianco-giallognolo che a poco a poco assunse colorazione violaceo-bruna. Si raccolse tale precipitato su filtro, e si lavò con acqua finchè le acque di lavaggio cominciarono a passare colorate in rosso-violaceo, indizio della completa eliminazione dell'acido.

Il residuo, staccato dal filtro, si sciolse completamente in acqua e la soluzione ottenuta mostrò tutti i caratteri di un soluto d'oro colloidale.

Catania. —Istituto di Chimica Generale della R. Università. Dicembre 1925.

PADOA M. e VITA Nerina. — Sul rendimento delle reazioni fotochimiche con luci complesse. (Nota. II).

In questa seconda pubblicazione [1] intendiamo rendere conto dei risultati di nuove esperienze eseguite allo scopo di confrontare i rendimenti di reazioni fotochimiche provocate da luci complesse con quelli delle stesse reazioni condotte con le singole luci componenti.

PARTE SPERIMENTALE.

I. — **Reazione cloro-idrogeno.**

Per queste misure si è impiegato il noto dispositivo di Bunsen e Roscoe, con la sola variante che alla bolla illuminata in cui reagiva la miscela dei due gas, è stata data una forma speciale per ottenere la

(1) Vedi Nota I. Questa Gazzetta 54 1, 147 (1924).

propagazione regolare delle varie zone luminose attraverso la massa gassosa. La temperatura veniva mantenuta costante [2]; per ovviare il più possibile alla variazione dell'intensità luminosa dell'arco voltaico impiegato, si fecero alternativamente misure con luce bianca e spettro, assicurandosi ogni volta che a tempi uguali corrispondessere uguali volumi di gas combinati.

Ecco i risultati del confronto fra l'azione di un fascio di luce bianca e quello dello spettro: le intensità globali sono nei due casi le medesime essendosi eliminato il calcolo delle perdite per riflessione e assorbimento del vetro nel prisma col fare attraversare sempre alla luce lo stesso spessore di vetro, come è indicato nella nostra prima Nota.

Azione della luce		Rapporto	
bianca	spettro		
0,88	0,50	1,77	Media dei rapporti: 1,56
0,90	0,45	1,83	
1,20	0,81	1,47	
0,86	0,62	1,38	
1,25	0,90	1,38	
2,10	1,85	1,13	
2,50	1,60	1,56	
2,50	1,40	1,78	
2,50	1,76	1,42	
3,00	1,50	2,00	
2,00	1,30	1,53	
1,00	0,60	1,66	

Risulta pertanto notevolmente maggiore l'azione della luce bianca: ci sorge il dubbio che ciò potesse attribuirsi alla maggiore estensione della zona di gas occupata dallo spettro che viene così ad agire con intensità minore per unità di superficie. Per quanto questa supposizione sia contraddetta dalla validità, generalmente ammessa in queste condizioni, della legge di Bunsen e Roscoe, secondo cui l'azione della luce è proporzionale al prodotto dell'intensità per il tempo, abbiamo fatto alcune esperienze rendendo divergente il fascio di luce bianca, dalle quali si rileva che l'azione non dipende dalla superficie investita, purchè sia grande la intensità:

[2] Per ciò che riguarda i particolari sperimentali rinviamo chi se ne interessa a precedenti pubblicazioni: *M. Padoa* e *C. Butironi*, Rend. accad. Lincei, **16**, II, 215 (1916); *M. Padoa*. Questa Gazzetta **51**, I, 193 (1921).

	Superficie grande	Superficie piccola
Azione	0,5	0,6
»	1,0	1,2
»	0,9	0,8
»	1,0	1,0
Totali	3,4	3,6

E' invece diversa l'azione dello spettro a seconda che la sua di-spersione sia più o meno grande.

	Superficie grande	Superficie media	Superficie piccola
Azione	1,6	—	2,8
»	1,8	2,3	2,9
»	1,5	2,1	2,6

Consegue da questi risultati che quanto più le diverse frequenze sono separate, tanto minore è in questo caso l'azione fotochimica globale (3).

Finalmente abbiamo fatto agire anche le luci semplici separatamente, determinandone il rendimento complessivo rispetto alla luce bianca, come è indicato nella nostra prima Nota:

	LUCE			Somma az. bleu + viola
	bleu	viola	bianca	
Azione	2,08	0,50	5,10	3,18
»	2,82	0,40	4,60	3,22
»	1,96	0,10	3,70	2,06
»	2,68	0,25	5,00	2,93

(3) Ciò avrebbe potuto dipendere dal diverso periodo d'induzione presentato dalle varie frequenze; ma questo sarebbe escluso dal fatto che in queste esperienze, nonchè nelle seguenti, si è sempre atteso che la reazione avesse assunto una marcia costante, ciò che poteva avvenire soltanto quando, per tutte le frequenze, fosse superato il periodo d'induzione.

Di qui si deduce il rapporto:

$$\frac{\text{bianco}}{\text{somma}} = 1{,}62$$

che corrisponde assai bene a quanto si è ottenuto dal confronto fra bianco e spettro (l'azione della luce verde è trascurabile).

II. Carte fotografiche ad annerimento diretto.

Il dispositivo di queste esperienze consisteva in una lampada di 400 candele a filamento metallico corto e quindi con luce concetrata; il filamento produceva la sua immagine sullo strato sensibile dopo avere attraversato le bacinelle per la filtrazione della luce e l'obbiettivo di una macchina fotografica. La maggiore difficoltà consisteva nell'ottenere la perfetta sovrapposizione delle immagini con le successive azioni delle luci filtrate, ma con qualche precauzione si riuscì nell'intento. In quello che segue i risultati vengono indicati per brevità con notazioni come ad es.:

$$\frac{\text{bianco}}{\text{viol.} + \text{bleu} + \text{verde}} = 1{,}16$$

intendendosi che questo rapporto indica quello dei tempi necessari per avere annerimenti uguali con la luce bianca e con la somma delle azioni delle luci colorate d'intensità uguale a quella che compongono il bianco, luci che venivano fatte agire successivamente secondo l'ordine indicato. Pertanto i rapporti di valore superiore all'unità significano che l'azione della successione delle luci colorate è inferiore a quella della luce bianca e viceversa.

Carta al cloruro d'argento [1]. Durata d'illumin. 2' a 3'.:

$$\frac{\text{bianco}}{\text{viola} + \text{bleu} + \text{verde}} = 0{,}81 \qquad \frac{\text{bianco}}{\text{bleu} + \text{verde} + \text{viola}} + 0{,}85$$

$$\frac{\text{bianco}}{\text{verde} + \text{bleu} + \text{viola}} = 1{,}16$$

[1] Ottenuta immergendo della carta da filtro in cloruro sodico e poi in nitrato d'argento di opportuna concentrazione.

Carta autovirante Solio-Kodak (gelatina-cloruro). Durata illumin. 5′:

$$\frac{\text{bianco}}{\text{viola} + \text{bleu} + \text{verde}} = 0{,}86 \qquad \frac{\text{bianco}}{\text{bleu} + \text{verde} + \text{viola}} = 0.90$$

$$\frac{\text{bianco}}{\text{verde} + \text{bleu} + \text{viola}} = 2{,}00 \qquad \frac{\text{bianco}}{\text{bleu} + \text{viola} + \text{verde}} = 0{,}88$$

Carta autovirante alla celloidina (Satrapid) (emulsione collodio cloruro d'argento e acido citrico). Durata d'illumin. 3′ a 5′:

$$\frac{\text{bianco}}{\text{viola} + \text{bleu} + \text{verde}} = 0{,}84 \qquad \frac{\text{bianco}}{\text{bleu} + \text{viola} + \text{verde}} = 0{,}77$$

$$\frac{\text{bianco}}{\text{verde} + \text{bleu} + \text{viola}} = 1{,}54 \qquad \frac{\text{bianco}}{\text{bleu} + \text{verde} + \text{viola}} = 0{,}86$$

Carta al citrato d'argento Aristo Bayer (gelatina-cloruro-citrato). Durata d'illuminazione 2′:

$$\frac{\text{bianco}}{\text{viola} + \text{bleu} + \text{verde}} = 0{,}80 \qquad \frac{\text{bianco}}{\text{bleu} + \text{verde} + \text{viola}} = 0{,}89$$

$$\frac{\text{bianco}}{\text{verde} + \text{bleu} + \text{viola}} = 1{,}61$$

Carta al bromuro d'argento (*Tensi*) (annerimento diretto; bromuro d'argento e gelatina). Durata d'illuminazione 35″:

$$\frac{\text{bianco}}{\text{somma}} = 4.80$$

L'ordine d'azione delle luci colorate non ha l'influenza.

Nelle seguenti esperienze eseguite su carte e lastre a sviluppo si cambiò lampada diminuendo l'intensità fino a 25 candele e riducendo per le lastre la tensione della corrente per avere un semplice arrossamento del filamento incandescente, ciò che permetteva di fare pose abbastanza lunghe da essere misurate.

Carta al bromuro d'argento a sviluppo. Durata d'illumin. 20″:

$$\frac{\text{bianco}}{\text{viola} + \text{bleu} + \text{verde}} = 1{,}70 \qquad \frac{\text{bianco}}{\text{verde} + \text{bleu} + \text{viola}} = 2{,}50$$

Lastre fotografiche ordinarie. Durata d'illumin. 1″ :

$$\frac{\text{bianco}}{\text{somma}} = 4,00$$

Lastre sensibilizzate con eosina :

$$\frac{\text{bianco}}{\text{somma}} = 3,00$$

Lastre sensibilizzate con rosa bengala. Durata d'illumin. 1″ :

$$\frac{\text{bianco}}{\text{somma}} = 4,00$$

Lastre sensibilizzate con giallo d'acridina. Durata d'illumin. 1″

$$\frac{\text{bianco}}{\text{somma}} = 4,00$$

In nessun caso, nelle lastre, l'ordine in cui si facevano agire le luci colorate sembrava avere influenza sul rendimento. Poichè però ciò si verifica nelle carte al bromuro a sviluppo, non era da escludersi che si potesse anche qui trovare un effetto analogo, ciò che venne poi confermato dalle esperienze che abbiamo eseguite successivamente.

Per fare agire uno dopo l'altro tutti i colori dello spettro sulle pellicole o sulle carte fotografiche a sviluppo, abbiamo pensato di ricorrere al seguente dispositivo. Al posto dell'obbiettivo di una camera fotografica dotata di otturatore a tendina si dispose un prisma, con le dovute precauzioni per intercettare il passaggio di luce nociva. Le pellicole o carte fotografiche, tagliate a striscia, venivano fissate alla tendina, per modo che facendo scattare l'otturatore tutte le luci dello spettro percorrevano le striscie sensibili. Per fare il confronto con la luce bianca si operava nello stesso modo e si cercava per tentativi di dare alla fenditura che lasciava passare la luce una larghezza tale da dare impressioni uguali per lo spettro e per la luce bianca: è ovvio che in tal caso il rapporto delle intensità d'azione è uguale al rapporto fra le larghezze delle fenditure rispettivamente impiegate per lo spettro e per la luce bianca. Ed ora ecco i risultati: facendo agire lo spettro su pellicole fotografiche comuni, e ciò in modo che i colori si susseguissero cominciando dal violetto ed andando verso il rosso, l'azione

dello spettro risultò il 114 % di quella luce bianca. Invertendo l'ordine dei colori risultò invece dell'87 %. le stesse esperienze fatte con pellicole sensibilizzate con rosa bengala diedero rispettivamente il 119 % ed il 73 %. Finalmente con le carte a sviluppo al bromuro d'argento si ottennero, come per le pellicole comuni, il 114 % e l'87 %.

Dai risultati di tutte queste serie d'esperienze fatte sulle superfici sensibili a sali di argento, poniamo in rilievo i seguenti: 1) che nelle carte ad annerimento diretto ha importanza fondamentale l'ordine in cui si fanno agire le luci colorate in quanto che se la luce verde agisce dopo le altre, la somma delle azioni delle luci colorate prevale su quella della luce bianca: al contrario, se la luce verde agisce per prima, prevale l'azione della luce bianca sulle altre: 2) che nelle carte a sviluppo e nelle lastre fotografiche ordinarie, per esposizioni lunghe l'azione della luce bianca è molto superiore a quella delle luci colorate, qualunque sia l'ordine di azione; invece per esposizioni brevi, facendo il confronto fra l'azione dello spettro e quella della luce bianca, si verifica un comportamento analogo a quello delle carte ad annerimento diretto.

Considerazioni teoriche.

Per esaminare i risultati qui esposti dobbiamo prendere in esame anzitutto due pubblicazioni attinenti al nostro argomento. In primo luogo rileveremo che ci era sfuggita una pubblioazione del Plotnihow [5] sulla quale soltanto la lettura per disteso del lavoro di Wegscheider [6] di cui parleremo in seguito, ha potuto richiamare la nostra attenzione. Dodici anni or sono Plotnikow esaminando i rendimenti della bromurazione dell'ac. cinnamico in soluzione cloroformica e della bromurazione del benzolo aveva trovato che con luci separate si ottiene in entrambe queste reazioni un rendimento circa una volta e mezzo quello che si ha con luce bianca. Il metodo seguito corrisponde al primo da noi stessi impiegato ed i risultati concordano con quanto noi abbiamo osservato nelle nostre prime serie di esperienze. Che tali risultati del Plotnikow ci siano sfuggiti è facilmente spiegato dal fatto che l'autore nelle conclusioni non dava cenno di questi rendimenti; e del testo abbiamo poi compreso che egli non intendeva dare eccessivo rilievo alla cosa, ritenendo necessari ulteriori accertamenti: ciò che è anche confermato dal non averne fatto cenno nel suo trattato di fotochimica

[5] Z. ph. Ch. 79, 649 (1912). [6] Ibid.. 103, 299 (1922).

(1920 pag. 628) in cui tuttavia sono citati i predetti processi di bromurazione.

Secondo Wegscheider si deve aspettarsi un diverso rendimento delle singole frequenze rispetto alla luce complessa per le ragioni seguenti.

Se indichiamo con *c* le concentrazioni, con χ le costanti d'assorbimento della luce avremo che la velocità della reazione Fotochimica con luce complessa sarà espressa da:

$$\frac{dx}{dt} = C_1^{n_1} C_2^{n_2} \ldots\ldots \Sigma K \chi I$$

facendo agire ora luci singole avremo per ciascuna una velocità:

$$\frac{dy}{dt} = C'^{n'_1}_1 C'^{n'_2}_2 \ldots\ldots K \chi I_1$$

ed in complesso la somma di queste azioni andrà secondo:

$$\Sigma \frac{dy}{dt} = C'^{n_1'}_1 C'^{n'_2}_2 \ldots\ldots \Sigma K \chi I_1$$

Ma poichè la luce complessa impoverisce più rapidamente la soluzione, avremo che i *c* sono minori dei *c'* e quindi nel secondo caso i prodotti delle concentrazioni sono maggiori e l'effetto delle luci singole pertanto è più grande di quello della luce complessa. Poichè però si presuppone che la luce venga assorbita da uno o più dei componenti in via di trasformazione, avremo che $\Sigma K \chi I_1 < \Sigma K \chi I$ e cioè che l'intensità assorbita con luci singole è minore che con luci complesse ciò che dovrebbe produrre un effetto contrario al precedente. Wegscheider ammette peraltro che in generale prevalga il fattore concentrazione e che quindi debba prevalere l'azione delle luci singole. Soltanto nel caso in cui la reazione venisse sensibilizzata con un sensibilizzatore di concentrazione invariabile, si potrebbe, secondo Wegscheider, attendere un'azione additiva delle luci singole; nel caso però che anche qui abbiano influenza le concentrazioni dei corpi reagenti vi sarebbe la diversità dei rendimenti nel senso predetto. Finalmente se il catalizzatore si formasse durante la stessa reazione fotochimica e la sua concentrazione fosse la sola che determini la velocità, allora si avrebbe un'inversione dei rapporti nei rendimenti.

A nostro parere le considerazioni di Wegscheder per quanto impeccabili dal punto di vista teorico non spiegano i fenomeni osservati e ciò per le seguenti ragioni:

1) perchè nel caso che si faccia agire contemporaneamente tutto lo spettro, le concentrazioni diminuiscono nello stesso tempo come per la luce complessa e si può condurre nei due casi la trasformazione fino al medesimo punto osservandosi che i tempi trascorsi sono diversi.

2) perchè anche facendo agire le varie luci monocromatiche successivamente si può far procedere la reazione fino ad ottenere uguale trasformazione che con la luce complessa, e quindi concentrazioni final uguali.

3) perchè le variazioni di concentrazione, nei casi da noi finora presi in esame, sono piccole, oppure infinitesime, oppure nulle. Infatti sono nulle nel caso della reazione fra cloro e idrogeno, in cui troviamo che la luce complessa esercita azione maggiore di quella della somma delle luci semplici: qui, secondo l'ipotesi di Wegscheider, dovrebbe ammettersi che nel corso della reazione si formasse un catalizzatore: inoltre resterebbe da spiegare come mai questo catalizzatore che avrebbe libertà di diffondersi in tutta la massa gassosa possa dare diverso risultato nel caso che agisca lo spettro. Nel caso poi dell'ossidazione dell'acido jodidrico (vedere la nostra I. Nota) si partiva da un liquido che conteneva 5 cmc. di joduro potassico normale e si produceva una quantità di jodio corrispondente a 0.004 = 0.005 cmc. La variazione di concentrazione dell'acido jodidrico era dunque minore di un millesimo, e quella dell'ossigeno veniva mantenuta costante.

Finalmente nella trasformazione dell'ossalato ferrico si determinavano variazioni di concentrazione che non oltrepassavano il 25 % del valore iniziale. Riteniamo peraltro che questa non sia la sola causa degli effetti da noi osservati come è dimostrato sia dal fatto che le esperienze condotte con illuminazioni monocromatiche successive oppure con lo spettro intero dànno risultati concordanti, sia dall'avere trovato che mentre nella reazione non catalizzata il rendimento delle luci semplici è di poco superiore a quello della luce complessa, nella reazione catalizzata con catalizzatore a concentrazione costante la diversità è notevolmente maggiore.

Per tutte queste ragioni noi continuiamo a credere, fino a prova contraria, che l'effetto osservato dipenda da un diverso rendimento o meccanismo di attivazione delle molecole fotochimicamente trasformabili a seconda che si agisce con luci complesse o con luci monocromatiche.

Finalmente veniamo a parlare dei risultati ottenuti con le lastre e le carte fotografiche, di cui l'interpretazione soltanto in parte ci sembra riferibile a quanto è detto sopra.

Per le carte fotografiche ad annerimento diretto riteniamo che i nostri risultati confermino fatti noti in precedenza: si sapeva nella pratica che le copie fotografiche su carta, debolmente stampate, potevano essere rinforzate dalla luce gialla anche senza l'interposizione della negativa. Questo fatto venne attribuito da Weigert (7) alla formazione preliminare di germi d'argento che facilitano, col captare gli atomi di bromo, l'azione successiva delle maggiori lunghezze d'onda; successivamente i lavori di Fajans e di Frankenburger (8) hanno portato argomenti per dimostrare come la sensibilizzazione, attraverso meccanismi diversi, possa condurre alla diminuzione dei *quanta* necessari alla trasformazione. Riteniamo pertanto che i nostri risultati si possono attribuire alla formazione dei granelli d'argento, per azione delle maggiori frequenze; ciò basterebbe a spiegare perchè, facendo agire prima queste delle minori (giallo-verde) si abbia un rendimento più grande che con la luce bianca, la quale non potrebbe completamente usufruire di questo processo preparatorio.

Nelle pellicole i fenomeni da noi osservati con le esposizioni brevi sarebbero pure spiegabili col predetto processo di preparazione dovuto alle minori lunghezze d'anda; in accordo con tale ipotesi sta ancora il così detto effetto Brugnorel, che consiste nel fatto che lastre debolmente illuminate presentano una estensione della sensibilità verso le maggiori lunghezze d'onda.

Quanto ai risultati da noi ottenuti sulle lastre con esposizioni lunghe alle luci filtrate, non tenteremo per il momento di darne una interpretazione.

Riassunto.

Nella presente Nota vengono esposti e discussi i risultati di nuove serie di esperienze sul rendimento di reazioni fotochimiche con luci complesse in confronto della somma dei rendimenti ottenuti facendo agire luci semplici,

1) Nella reazione fotochimica fra cloro e idrogeno la luce complessa dà maggior rendimento delle luci monocromatiche.

2) Nelle carte fotografiche ad annerimento diretto (carta al cloruro e cloruro citrato) ha influenza predominante l'ordine in cui si fanno

(7) *Sitzungsber* Pr. Akad. Wiss. **39**, 645 (1921). (8) Z. Elektrochemie 28, 499 (1922); Z. physikal. Chem. **105**, 273 (1923).

agire le luci colorate: se si fanno agire prima le maggiori frequenze il rendimento è maggiore che per la luce bianca; se invece si fanno agire prima le minori frequenze la luce bianca ha la prevalenza. Questo caso speciale non poteva evidentemente rientrare nella discussione dei casi precedenti e costituisce la conferma di fatti già noti e spiegati ammettendo che la luce di breve lunghezza d'onda produca un lavoro preparatorio (formazione di germi d'argento): di conseguenza la trasformazione successiva prodotta dalle maggiori lunghezze d'onda abbisognerebbe di un'energia critica minore di quella iniziale.

3) Nell'impressione latente delle lastre fotografiche sensibilizzate o no e nelle carte al bromuro d'argento a sviluppo i rendimenti stanno nello stesso ordine che nel primo caso, ma sono assai più cospicui a favore delle luce complessa; questo quando si fanno pose relativamente lunghe con luci fatte passare attraverso filtri. Se invece si opera con pose brevi e si confronta l'azione di uno spettro, cui si fa percorrere lo strato sensibile, con quella della luce bianca, si verifica che l'azione è maggiore per il primo se i colori si susseguono dalle maggiori alle minori frequenze; è maggiore per la seconda se i colori si susseguono nel senso inverso.

4) i nostri risultati sperimentali vengono discussi prendendo le mosse da argomentazioni teoriche di Wegscheider, concludendosi che gli effetti osservati verosimilmente dipendono dall'intimo meccanismo del processo fotochimico il quale avrebbe luogo attraverso una attivazione che può essere diversa sia per il meccanismo come per il rendimento a seconda che agiscano luci complesse oppure monocromatiche

Cogliamo l'occasione per ringraziare qui dell'efficace collaborazione prestataci nell'esecuzione delle esperienze i laureandi Signorine Maria Lanza e Clotilde Pagliari e Signor Alfonso Patruno.

Parma. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Novembre 1925.

CAROZZI E. — Sugli ossicloruri di mercurio: $2HgCl_2.HgO$ - $HgCl_2.HgO$.

Nella letteratura chimica si trovano descritti molti ossicloruri di mercurio e furono anche suggeriti da vari Autori parecchi metodi di preparazione.

Ma sia per quel che riguarda i metodi di preparazione, sia per quel che riguarda la descrizione dei singoli ossicloruri la questione rimane tuttora aperta e parecchie lacune rimangono a tutt'oggi noncolmate.

Infatti quando si cerca di preparare uno qualunque di detti composti si arriva sempre ad una miscela di vari ossicloruri e, pur tenendo conto delle condizioni di temperatura e concentrazione, i limiti entro i quali è possibile raccogliere un prodotto esente da altri ossicloruri sono generalmente piuttosto limitati.

Per quel che riguarda la descrizione dei composti ottenuti aggiungerò che pur presentandosi cristallizzati non fu per tutti possibile spingerne la descrizione anche nel campo ottico cristallografico per la difficoltà di ottenere dei cristalli misurabili.

E' scopo della presente nota di suggerire una preparazione del composto $2HgCl_2.HgO$ e di completare la descrizione cristallografica di detto composto, e di descrivere pure cristallograficamente il composto $HgCl_2.HgO$.

Voglio però innanzi tutto ringraziare il Prof. Montemartini che mi consigliò il lavoro ed il Prof. Repossi che nella parte cristallografica mi fu largo di aiuto e consigli.

I.

Il primo ossicloruro $2HgCl_2.HgO$ fu preparato con vario successo da Roucher [1], da Thümmel [2] trattando a varie condizioni di temperatura e concentrazione una soluzione di cloruro mercurico con ossido di mercurio; metodi che secondo Tarugi [3] non dànno buoni risultati, da Schoch [4] e da Driot [5] con procedimento analogo ma variando le condizioni di esperienza.

[1] *Roucher.* Compt. Rend. 19, 773 (1844). [2] *Thümmel.* Arch. Pharm. 227, 589 (1889). [3] *Tarugi.* Questa Gazzetta, 31, [2], 313 (1901). [4] *Schoch.* J. Am. Chem. Soc., 29, 332 (1903). [5] *Driot.* Compt. Rend., 152, 960 (1911). [6] *Arctwosky.* Z. Anorg. Allgem. Chem., 9, 178 (1895).

Questi metodi non furono da me seguiti, non già perchè io abbia personalmente a criticarli, ma perchè non si prestano per ottenere un prodotto ben cristallizzato. E pensai di tentare il metodo suggerito da Arctwosky ([6]) per la preparazione di ossicloruri più basici (dal $HgCl_2HgO$ in su).

Questo metodo consiste nell'immergere pezzi di marmo in una soluzione di $HgCl_2$ al 5 % facendo variare la temperatura dai 50° in su; in questo modo egli preparava vari ossicloruri a partire dall'$HgCl_2HgO$ e andando verso composti sempre più basici.

Ora poichè Arctwosky avverte che aumentando la temperatura si formano ossicloruri sempre più basici con decomposizione dei primi formati, era probabile che lavorando nelle sue condizioni ma a temperatura più bassa si riuscisse a preparare il composto in questione.

Ed infatti immergendo in una soluzione al 5 % di cloruro mercurico dei pezzetti di marmo saccaroide e lasciando il tutto a temperatura costante (12°-14°) si vedranno in capo a 10-15 giorni i pezzi di marmo ricoperti da cristalli ben formati e discretamente voluminosi di $2HgCl_2.HgO$. La temperatura costante fu ottenuta impiegando matracci a doppia parete nella cui intercapedine fu fatta passare una corrente di acqua.

Le preparazioni furono ripetute, sempre a temperatura costante, variando il tempo e studiando l'influenza della luce.

Detta influenza fu osservata per confronto con preparati ottenuti al buio. Potei così stabilire le condizioni migliori di preparazione.

Si arriva però sempre ad un miscuglio di vari ossicloruri in cui predominano nettamente il $2HgCl_2.HgO$ e l'$HgCl_2.2HgO$.

La luce favorisce la formazione del primo a scapito del secondo. Come numeri di riferimento confrontabili darò quelli che risultano da due preparazioni parallele di medesima durata di tempo ottenute alla luce ed al buio. Per la prima (alla luce) circa il 90 % di $2HgCl_2.HgO$ (bianco tendente al giallo), 5 % di $HgCl_2.2HgO$ (nero) e 5 % di una polvere rosso bruna compatta formata da una miscela di vari ossicloruri. Per la seconda (al buio) il 50 % di $2HgCl_2.HgO$, 40 % di $HgCl_2.2HgO$ e 10 % di miscela rosso bruna. In tutti in casi i composti sono ben cristallizzati ed è agevole separarli meccanicamente.

Il primo ossicloruro, bianco-giallo citrino, fu separato meccanicamente, lavato con cura con acqua per eliminare le tracce di $HgCl_2$ e di $CaCl_2$, essicato nel vuoto e sottoposto alla analisi.

Gr. 0,1692 di sostanza trattati con H_2O e sciolti con HCl diedero gr. 0,1558 di HgS corrispondenti al 79,37 % di Hg, assai prossimo al teorico calcolato per $2HgCl_2HgO$ she è di 79.2 %.

E quindi l'ossicloruro $2HgCl_2.HgO$.

Esso si presenta in aggruppamenti cristallini ed in individui isolati perfettamente formati, di un bel colore bianco tendente al giallo citrino non alterabili all'aria e di dimensioni raggiungenti un massimo di 1-2 mm.

Osservati al microscopio in luce polarizzata dànno l'estinzione completa in tutte le direzioni; dimostrando di appartenere al sistema cubico. Al goniometro ho riscontrato le tre forme seguenti: $\{110\}$ rombododecaedro, forma già riscontrata da Thümmel (7) e due forme nuove: ottaedro $\{111\}$ e cubo $\{100\}$.

I valori angolari si avvicinano assai a quelli teorici presentando al massimo la differenza di due primi.

Per l'habitus dirò che le faccie più sviluppate sono sempre quelle di rombododecaedro, mentre quelle di ottaedro e cubo sono pochissimo sviluppate, quando non mancano del tutto, e mentre taluni si presentano con uno sviluppo regolare, quasi modello, moltissimi presentano un habitus tabulare dovuto ad un maggiore sviluppo delle due faccie (011) $(0\bar{1}\bar{1})$. Come risulta dalla fig. 1.

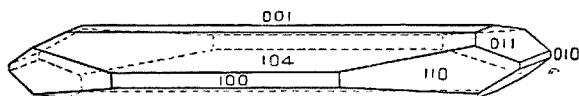



Fig. 1.

L'indice di rifrazione, determinato al goniometro su di un prisma avente l'angolo α di 60°, ha dato per la luce di sodio il seguente valore che è la media di 5 determinazioni concordanti:

$$n_D \text{ a } 18° = 2,001.$$

La dispersione è minima.

Il peso specifico, determinato col picnometro ed impegnando xilolo accuratamente esente da H_2O, risultò il seguente:

$$\text{Peso specifico a } 16° = 6,39$$

in luogo di 6,42 trovato da Thümmel.

(7) *Thüummel.* l. c.

II.

L'ossicloruro $HgCl_2HgO$ si ottiene seguendo il metodo suggerito da Tarugi ([8]) e che consiste nell'immergere pezzetti di marmo saccaroide in una soluzione di $HgCl_2$ all'1.25 % e lasciando reagire alla temperatura ordinaria. Praticamente egli aggiungeva tre volumi di H_2O ad una soluzione al 5 % di cloruro mercurico e lasciava il tutto alla temperatura ambiente ed alla luce diffusa per 15-20 giorni.

Anche per questo composto ho eseguite le preparazioni in doppio, lasciando reagire il preparato alla temperatura costante di 12°-14°, sia alla luce diffusa che al buio.

In entrambi i casi si formano sempre due ossicloruri: $HgCl_2.HgO$ giallo-oro e $HgCl_2.2HgO$ nero. In un primo tempo, per il preparato alla luce diffusa, predomina nettamente il primo che si presenta in cristalli minutissimi, ma dopo una diecina di giorni incominciano a predominare i cristalli neri del secondo ossicloruro sicchè in capo a due mesi questi rappresentano circa il 90 % del preparato mentre il primo ossicloruro non ne costituisce che il 10 %.

Per il preparato al buio le cose procedono differentemente ed i cristalli di $HgCl_2.HgO$ costituiscono sempre la massa predominante, rappresentando in capo a due mesi, il 65-70 % circa del prodotto di reazione.

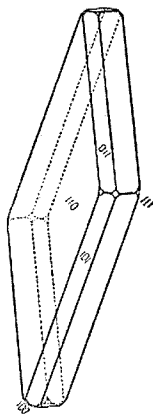



Fig. 2.

Separati meccanicamente, lavati, essicati e sottoposti alla analisi condotta come per il composto $2HgCl_2.HgO$ dimostrarono essere l'ossicloruro $HgCl_2.HgO$.

I cristalli di detto ossicloruro si presentano generalmente formati da aggruppamenti di minutissimi individui o nei rari casi in cui sono formati da un solo individuo raggiungono una dimensione massima di $^1/_2$-$^3/_4$ di mm. Sono di un bel colore giallo-oro, limpidi e trasparenti e presentano un habitus prismatico essendo allungati secondo l'asse y. Appartengono al sistema rombico, classe probabilmente bipiramidale.

Gli individui più ricchi di forme presentano i tre prismi: m $\{110\}$ n $\{101\}$, q $\{011\}$ ed i tre pinacoidi a $\{100\}$, b $\{010\}$, c $\{001\}$, ma mentre i tre prismi sono sempre presenti, i tre pinacoidi o mancano del tuttoo sono poco sviluppati.

([8]) *Tarugi*. l. c.

Combinazioni osservate:

m,n,q,a,b,c ; m,n,q,a,b ; m,n,q.

I valori angolari determinati al goniometro su individui ben formati, ancorchè piccolissimi, e limpidi e trasparenti, sono riassunti nella tabella che viene in seguito ed hanno permesso di calcolare le seguenti costanti cristallografiche:

a : b : c = 0,78363 : 1 : 0,52724.

ANGOLI MISURATI		N. misure	Trovato	Calcolato	Differenza
q : c	(011) : (001)	7	27°,48'	*	—
a : m	(100) : (110)	9	38°,5'	*	—
a : n	(100) : (104)	6	80°,21'	80°,27'	—6'
n : c	(104) : (001)	5	9°,30'	9°,31'	—1'
a : c	(100) ; (001)	2	89°,57'	90°	—3'
b : q	(010) : (011)	8	62°,26'	62°,12'	+14'
b : c	(010) : (001)	6	90°,5'	90°	+5'
m : b	(110) : (010)	3	51°,56'	51°,55'	+1'
a : b	(100) : (010)	5	90°,4'	90°	+4'

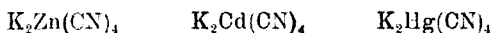
Non mi fu possibile determinare l'indice di rifrazione poichè, data la piccolezza dei cristalli, non potei impiegare come per il precedente composto il metodo del prisma; nè i metodi ad immersione potevano servire dato l'elevato indice di rifrazione del composto in esame.

Riassumendo: nella presente nota viene suggerito un buon metodo di preparazione pel composto $2HgCl_2.HgO$ e viene completata la descrizione ottico-cristallografica di detto composto; mentre il suo peso specifico in seguito ad accurate determinazioni risulta leggermente modicato. Viene infine descritto cristallograficamente il composto $HgCl_2.HgO$.

Torino. — Labor. Chimica Docimastica. Regia Scuola Ingegneria. Dicembre 1925.

CAROZZI Enrico. — Relazioni di isomorfismo fra i cianuri doppi $K_2Zn(CN)_4$ - $K_2Cd(CN)_4$ - $K_2Hg(CN)_4$.

Fra i cianuri doppi di potassio coi metalli bivalenti esistono i seguenti tre formati con lo zinco, col cadmio e col mercurio:

$$K_2Zn(CN)_4 \qquad K_2Cd(CN)_4 \qquad K_2Hg(CN)_4$$

che si presentano incolori e limpidi cristallizzati in ben formati ottaedri $\{111\}$.

Essi sono da ritenersi probabilmente isomorfi fra di loro sia per l'identità della forma cristallina e sia per l'analogia della formula chimica.

È bene notare che mentre zinco e cadmio sono spiccatamente vicarianti, assai limitate sono invece le loro relazioni di isomorfismo col mercurio, benchè si trovino tutti e tre in un medesimo gruppo del sistema periodico degli elementi.

Infatti non si trovano mai classificati col mercurio in nessuno dei gruppi di elementi isomorfogeni; mentre si trova invece il $\overset{+}{Hg}$ riunito con $\overset{+}{Au}$, $\overset{+}{Ag}$, $\overset{+}{Cu}$, e $\overset{+}{Tl}$ poichè forma con alcuni di questi elementi delle serie di sali isomorfi come per es. i solfuri ed i solfosali.

Interessava quindi oltre ad una nuova conferma del potere vicariante di Zn e Cd nei loro composti la ricerca delle relazioni di isomorfismo esistenti fra Zn e Hg e fra Cd e Hg in questi tipi di composti.

Conferma e ricerca che formano appunto il soggetto della presente nota.

I tre sali puri avuti da E. de Haen furono da me ricristallizzati ed analizzati per accertarmi del loro grado di purezza. Su di essi eseguii le determinazioni degli indici di rifrazione e dei pesi specifici.

Questi ultimi furono determinati sia col picnometro impiegando xilolo esente da H_2O e sia col metodo dei liquidi pesanti impiegando bromoformio la cui densità veniva determinata colla bilancia di Westphal.

Gli indici di rifrazione furono determinati col totalrefrattometro in luce monocromatica.

Per i pesi specifici si conosceva solo quello del $K_2Hg(CN)_4$ determinato da Clarke [1] e per gli indici di rifrazione solo quello del $K_2Zn(CN)_4$ determinato da Grailich [2].

Questi 2 valori e quelli determinati da me sono riassunti nella seguente tabella:

Composto	Peso specifico	Indice di rifrazione
$K_2Zn(CN)_4$ ottaedri incolori fac. sol. in H_2O	a 25°: 1,673	a 25°: n — Tl = 1,417 Na = 1,413 Li = 1,406 Sec. Grailich: n — rosso = 1,4065 giallo = 1,4115 bleu = 1,4195 violetto = 1,4235
$K_2Cd(CN)_4$ ottaedri incolori sol. in 3 p. H_2O	a 25°: 1,824	a 25°: n — Tl = 1,425 Na = 1,4213 Li = 1,415
$K_2Hg(CN)_4$ ottaedri incolori sol. in 4,4 p. H_2O	a 25°: 2,438 Sec. Klarke 2,462	a 25°: n — Tl = 1,461 Na = 1,458 Li = 1,451

Misoele isomorfe.

1. - $K_2Zn(CN)_4$ - $K_2Cd(CN)_4$

Essendo entrambi i componenti solubili facilmente in acqua ho preparato i sali misti mescolando le soluzioni acquose dei due composti,

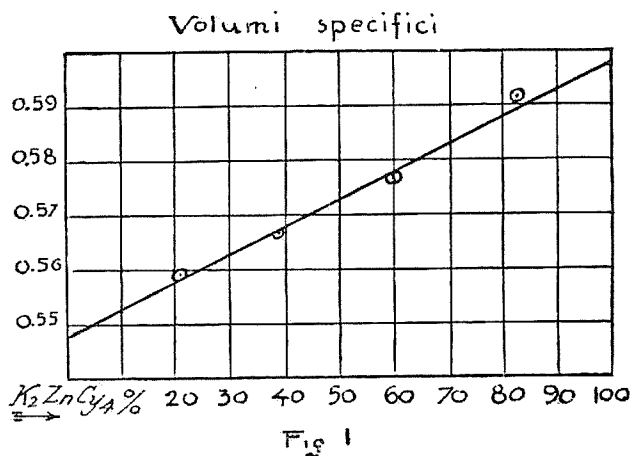
Ho così preparato quattro serie di sali misti che alla analisi risultano composti dal 20,76; 39,41; 60,02; 81,13 % di $K_2Zn(CN)_4$, ottenendo per tutte 4 le serie cristalli ben formati e voluminosi presentanti la forma di ottaedro {III}.

Esaminati al microscopio in luce polarizzata danno naturalmente l'estinzione completa in tutte le direzioni dei cristalli cubici.

(1) Groth Chem. Kryst. (Leipzig), I, 336 (1906). (2) Landolt Bornstein Physik Chem. Tab. (Berlin), 637 (1905).

Ne ho determinato il peso specifico, col metodo dei liquidi pesanti, servendomi della bilancia di Westphal ed impiegando bromoformio. Dai dati riportati nella seguente tabella e dai valori dei volumi specifici da essi calcolati e che figurano nel diagramma di Retgers se ne deduce la totale miscibilità dei due composti e quindi il loro completo isomorfismo.

$K_2Zn(CN)_4$ %	Peso specifico			Volume specifico		
	Calc.	Trov.	Diff.	Calc.	Trov.	Diff.
0,00	—	1,824	—	—	0,548	—
20,76	1,792	1,789	—0,043	0,557	0,559	+0,002
39,41	1,763	1,768	+0,005	0,567	0,566	—0,001
60,02	1,733	1,744	+0,011	0,577	0,574	—0,003
81,13	1,700	1,682	—0,018	0,588	0,594	+0,006
100,00	—	1,673	—	—	0,597	—

Fig 1

I valori degli indici di rifrazione dei cristalli misti (come risulta dalla tabella seguente) determinati in luce di sodio a 25° col totalrefrattometro sono compresi fra quelli dei componenti puri e crescono proporzionalmente al crescere del tenore del composto di cadmio avendosi così una seconda conferma della totale miscibilità dei due sali.

$K_2Zn(CN)_4$ %	n_D a 25°
0,00	1,413
20,76	1,4141
39,41	1,416
60,02	1,4175
81,13	1,4191
100,00	1,4213

2. - $K_2Zn(CN)_4$ - $K_2Hg(CN)_4$

Ho preparato i cristalli misti partendo dalle soluzioni acquose dei due componenti ed ho ottenuto quattro serie di sali ben cristallizzati in ottaedri limpidi ed incolori. Al microscopio in luce polarizzata danno l'estinzione completa in tutte le direzioni dei cristalli cubici. Alla analisi risultarono formati dal 53,21 ; 65,42 ; 76,08 ; 88,36 % di $K_2Zn(CN)_4$; *La miscibilità dei due sali è dunque limitata al* 46,79 % del composto di mercurio ossia la lacuna di miscibilità si estende fino al 53,21 % di $K_2Zn(CN)_4$.

I cristalli misti ottenuti nei limiti della miscibilità consentono però ugualmente di dimostrare l'esistenza dell'isomorfismo. Ed infatti i valori dei volumi specifici dedotti dai pesi specifici, determinati come per la serie precedente, giacciono nettamente su di una linea retta in buon accordo con la regola di Retgers.

Come è dimostrato dalle seguenti tabella e figura (II).

$K_2Zn(CN)_4$	Peso specifico			Volume specifico		
	Calc.	Trov.	Diff.	Calc.	Trov.	Diff.
0,00	—	2,438	—	—	0,41	—
53,21	1,962	1.962	—0.016	0,5095	0,513	+0,003
65,42	1,877	1,883	+0.006	0,5325	0,531	+0,001
76.08	1,811	1,801	—0,010	0,552	0,555	—0,003
88.36	1,742	1,738	—0,004	0,574	0.575	+0,001
100,00	—	1,673	—	—	0,597	—

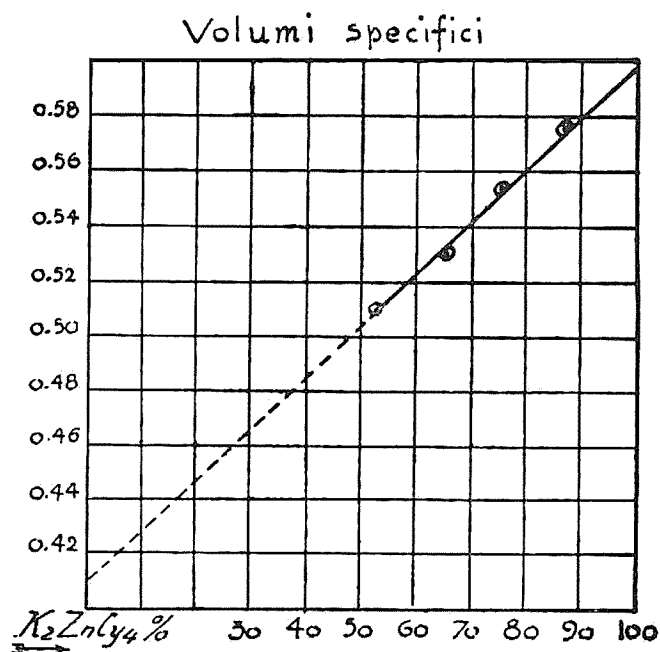



Fig II

Anche i valori degli indici di rifrazione determinati col totalrefrattometro in luce di sodio confermano la parziale miscibilità dei due sali di zinco e di mercurio.

Infatti mentre i valori trovati crescono proporzionalmente all'aumento nel percento del sale di mercurio accusano però come i pesi specifici la stessa lacuna di miscibilità.

$K_2Zn(CN)_4$	n_D a 25°
0,00	1,413
53,21	1,436
65,42	1,443
76,08	1,447
88,36	1,452
100,00	1,458

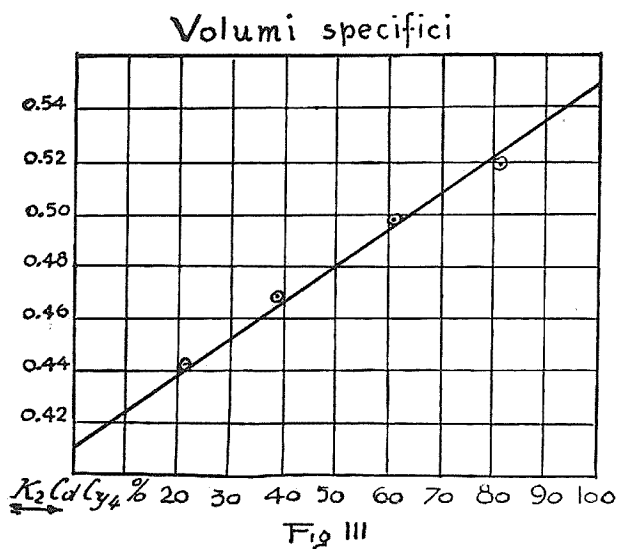
3. – $K_2Cd(CN)_4$ – $K_2Hg(CN)_4$

Anche per questa serie i cristalli misti furono ottenuti da soluzioni acquose dei due componenti. Come i precedenti, i cristalli ottenuti si presentano in ottaedri ben sviluppati limpidi ed incolori e danno al microscopio, osservati in luce polarizzata, l'estinzione completa in tutte le direzioni.

Risultarono alla analisi formati dal 22,00; 39,40; 61,29; 82,10 % di $K_2Cd(CN)_4$.

Il potere vicariante di cadmio e mercurio in questi composti è completo. Infatti la seguente tabella e diagrammi dei pesi e volumi specifici, determinati come per le serie precedenti, lo dimostrano chiaramente.

$K_2Cd(Cn)_4$	Pesi specifici			Volumi specifi		
	Calc.	Trov.	Diff.	Calc.	Trov.	Diff.
0,00	—	2,438	—	—	0,41	—
22,00	2,272	2,261	– 0,011	0,44	0,442	+0,002
39,40	2,155	2.151	+0,004	0,464	0,465	+0,001
61,29	2,024	2,005	+0,019	0,494	0,498	+0.004
82,10	1.911	1,927	—0,016	0,523	0,519	—0,004
100,00	—	1,824	—	—	0.548	—

Fig III

Lo stesso dicasi degli indici di rifrazione i cui valori determinati nelle stesse condizioni delle serie precedenti crescono proporzionalmente al crescere del percento del composto di mercurio.

$K_2Cd(CN)_4$ %	n_D a 25°
0,00	1,421
22,00	1,428
39,40	1,435
61,29	1,441
82,10	1,451
100,00	1,458

CONCLUSIONI

Da quanto sopra è esposto si conclude confermando una volta ancora il potere vicariante di Zn e Cd ed estendendolo in questo tipo di sali anche al Hg. E si conclude ancora ammettendo che l'isomorfismo sia completo fra Zn e Cd e fra Cd e Hg e sia invece limitato fra lo Zn ed il Hg.

Torino. — Laborat. chimica docimastica, Regia Scuola Ingegneria. Novembre 1925.

De FAZI Remo. — **Sintesi in chimica organica con l'energia raggiante. - I. Sulla fotosintesi dell'acido α-fenil-β-difenil-lattico.**

Nella V Memoria (¹) delle « Sintesi in Chimica organica per mezzo della luce » il Prof. Paternò studiando il comportamento degli acidi e degli eteri col benzofenone comunica la reazione che avviene fra il benzofenone e l'acido fenil-acetico. Questi due composti disciolti in benzolo ed esposti alla luce solare per circa cinque mesi dànno luogo alla formazione di benzopinacone e di un acido che il Prof. Paternò riconobbe per il trifenil-lattico. Dopo qualche anno in seguito alle mie ri-

(¹) *Paternò* e *Chieffi*. Questa Gazzetta, **40**, [2], 323 (1910).

cerche (2) fu confermata e dimostrata la costituzione di questo nuovo composto. Ho avuto occasione di fare altre preparazioni dell'acido α-fenil-β-difenil-lattico perchè questo mi occorreva per ottenere l'α-β-di-fenil-indone (3).

Nelle mie esperienze all'apertura dei tubi esposti all'azione della luce solare ho sempre riscontrato una notevole pressione e abbondante svolgimento di anidride carbonica. A questo risultato ho creduto dover attribuire una certa importanza.

Già in altre ricerche il Prof. Paternò ed io, potemmo dimostrare che nella foto-reazione tra l'acido butirrico e il benzofenone (4) si aveva formazione di anidride carbonica, che in precedenti esperienze non era stata notata (5) e che servì a spiegare l'andamento della reazione.

L'acido butirrico e il benzofenone, in soluzione benzenica, esposti alla luce solare, dànno luogo ad un acido che dimostrai essere l'acido β-metil-γ-ossi-γ-difenil-butirrico (6), al benzopinacone, ad un etere che il Prof. Paternò riconobbe per butirrato di propile (7) e all'anidride carbonica.

Si ammise cioè l'addizione di una molecola di acido butirrico con una di benzofenone per la sintesi dell'acido β-metil-γ-ossi-γ-difenil-butirrico e l'eliminazione di una molecola di anidride carbonica e di due atomi di idrogeno da due molecole di acido butirrico, con formazione di butirrato di propile e di benzopinacone.

L'aver constatato la presenza dell'anidride carbonica mi ha indótto a continuare queste ricerche per tentare di spiegare questa complessa reazione. Per ora comunico i risultati avuti per l'apertura di due soli tubi.

Il Prof. Paternò aveva già notato come la quantità di acido α-fenil-β-difenil-lattico che si otteneva dalla reazione fosse piccola in confronto delle quantità dei composti messi a reagire, anche dopo lunghissimo tempo di esposizione alla luce solare. Ho immaginato che ciò fosse dovuto a qualche equilibrio nella foto-reazione, e le esperienze mi hanno dato pienamente ragione.

I tubi esposti alla luce solare, dopo circa un mese incominciano a depositare una sostanza cristallina che apparentemente non aumenta dopo circa due mesi. All'apertura dei tubi si nota abbondante svolgi-

(2) e (3) *Remo de Fazi.* Questa Gazzetta, 45, [1], 552 (1915). (4) *Paternò.* Rend. Accad. Lincei, 24, [1], 674 (1915); *Remo de Fazi.* Rend. Accad. Lincei, 24, [1], 942 (1915) e Questa Gazzetta, 45, [2], 6, (1915). (5) *Paternò* e *Chieffi.* Questa Gazzetta, 40, [2], 323 (1910). (6) *Remo de Fazi.* Questa Gazzetta, 45, [2], 6 (1915). (7) *Paternò.* Rend. Accad. Lincei, 24, [1], 674 (1915).

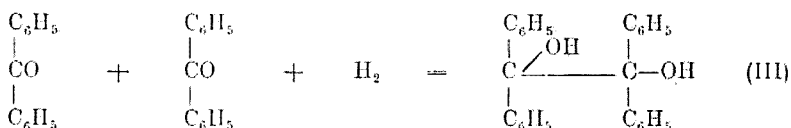
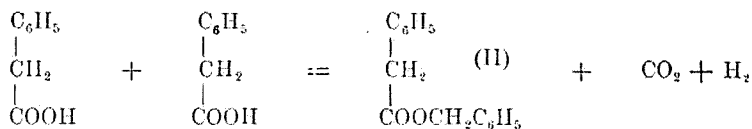
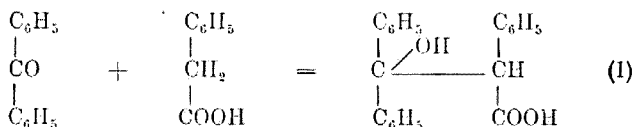
mento di anidride carbonica. La sostanza formatasi si separa per filtrazione e il liquido si espone nuovamente alla luce solare in tubo chiuso. Dopo circa 25 giorni si depositano nuovi cristalli; si riapre il tubo dopo circa un mese e si nota ancora svolgimento di anidride carbonica. La sostanza separata la prima e la seconda volta è formata dall'acido α-fenil-β-difenil-lattico e dal benzopinacone. Dalla soluzione si distilla il solvente a pressione ridotta e dal residuo si separano il benzofenone e l'acido fenil-acetico che non hanno reagito. Inoltre si riesce a separare, dopo parecchie distillazioni frazionate, una piccolissima quantità di un olio di un odore intenso che per il suo punto di ebollizione e per le sue proprietà chimiche sembra sia il fenil-acetato di benzile e anche una piccola quantità di sostanza resinosa.

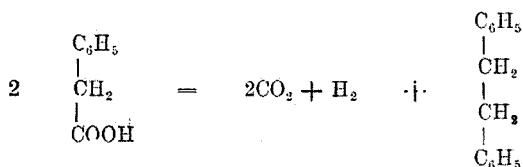
L'essere riuscito a separare queste due sostanze, che meritano un più attento studio, a me sembra di una qualche importanza.

Ho già messo altri tubi alla luce solare, costruiti in modo da far assorbire l'anidride carbonica che si svolge in questa reazione ed altre ricerche sono state iniziate, ma occorre ancora molto tempo per avere i risultati di queste esperienze e per ora perciò mi permetto di spiegare questa reazione in parte per opera di questi primi studi, con la speranza che quelli in corso possano dimostrare alcune ipotesi. La reazione può essere analoga a quella che avviene tra l'acido butirrico e il benzofenone; cioè sintesi dell'acido α-fenil-β-difenil-lattico (I) per l'addizione di una molecola di benzofenone con una di acido fenil-acetico, formazione del fenil-acetato di benzile (II), del benzopinacone (III) e dell'anidride carbonica:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \diagup OH \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\! \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} \qquad (I)$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOCH_2C_6H_5 \end{array} (II) + CO_2 + H_2$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \diagup OH \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\! \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C-OH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \qquad (III)$$

L'anidride carbonica che si ha in questa reazione potrebbe anche essere originata dalla decomposizione dell'acido fenil-acetico, però si sarebbe dovuto formare l'α-β-difenil etano, che non è stato ritrovato:

$$2\ \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} = 2CO_2 + H_2 + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

La piccola quantità di fenil-acetato di benzile svelato non deve meravigliare perchè il Prof. Paternò ha dimostrato ([8]) che alcuni eteri reagiscono col benzofenone e quindi è probabile che il fenil-acetato di benzile formatosi nella reazione reagisca a sua volta col benzofenone.

Mentre la formazione del butirrato di propile rappresenta la prima fotosintesi di un etere della serie grassa da un acido grasso, questa è la prima di un etere aromatico da un acido aromatico.

PARTE SPERIMENTALE.

Si espongono alla luce solare (18 luglio 1923) 25 gr. di acido fenil-acetico e gr. 28 di benzofenone disciolti in 25 cc. di benzolo. Dopo soli cinque giorni il liquido assume una intensa colorazione giallo arancio e già si osservano rari cristalli.

Dopo 50 giorni, si apre il tubo; si nota una forte pressione e abbondante svolgimento di un gas che si riconosce per anidride carbonica. Dalla soluzione che è colorata in arancio si separa per filtrazione la sostanza formatasi che si lava poi bene con un poco di benzolo: il prodotto della reazione pesa circa gr. 2,20 e così impuro fonde a 186-192°. Per successive cristallizzazioni dall'alcool etilico si riescono a separare due composti che si identificano per il benzopinacone e l'acido α-fenil-β-difenil-lattico, il primo fondente a 187° e il secondo in bei cristalli aghiformi bianchi e lucenti che fondono a 208-209°; le quantità ottenute sono rispettivamente circa gr. 1 e gr. 1,2.

La soluzione benzenica contenente l'acido fenil-acetico e il benzofenone che non hanno reagito si mettono ancora in un tubo di vetro e si espongono nuovamente all'azione della luce solare. La soluzione

([8]) *Paternò* e *F rli-Forti.* Questa Gazzetta, **40**, [2], 1 (1910).

si colora sempre più intensamente e dopo pochi giorni lascia depositare una sostanza cristallina bianca.

Dopo 40 giorni si apre il tubo; si constata la pressione e lo svolgimento di anidride carbonica; si filtra per separare l'acido α-fenil-β-difenil-lattico e il benzopinacone così ottenuti che sono circa due grammi.

Dalla soluzione benzenica si distilla a pressione ridotta il solvente: rimane un olio giallastro che per raffreddamento si rapprende tutto in una massa cristallina. Il solvente ridistillato risulta costituito da solo benzolo: la ricerca è stata eseguita per escludere la formazione del toluolo dall'acido fenil-acetico; questa mia osservazione non può destare meraviglia perchè l'acido acetico si decompone in condizioni analoghe, specialmente in presenza di alcuni catalizzatori, per dare metano e anidride carbonica. Perciò l'acido fenil-acetico poteva anche decomporsi in anidride carbonica e toluolo, non essendo ancora stato studiato il comportamento di tali acidi all'azione della luce solare, specialmente in presenza di altri composti.

La massa cristallina si tratta con una soluzione al 10 % di carbonato di sodio fino a reazione alcalina, poi si estrae con etere. Dalla soluzione alcalina per aggiunta di acido cloridrico diluito si precipita tutto l'acido fenil-acetico che non ha reagito. La soluzione eterea invece dopo aver distillato il solvente si sottopone a distillazione frazionata a pressione ridotta. Si riesce così a separare tutto il benzofenone che non ha reagito e poche gocce di un olio giallo di odore intenso. Questo distillato a pressione ordinaria bolle a 315-322°. Rimane come residuo della soluzione eterea, una sostanza resinosa.

E' su queste due sostanze che ho fermato la mia attenzione e per le quali non è ancora possibile affermare con assoluta sicurezza che siano la prima il fenil-acetato di benzile e la seconda il prodotto della fotoreazione fra il benzofenone e questo etere.

Certo è che il punto di ebollizione del fenil acetato di benzile è identico al nuovo composto ottenuto e che questo per il suo comportamento chimico non è nè un acido, nè un chetone.

Gli stessi risultati ho avuto esponendo alla luce solare eguali quantità di acido fenil-acetico e di benzofenone disciolti in benzolo.

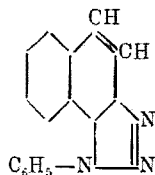
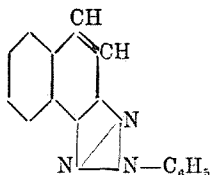
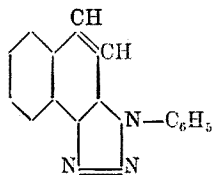
L'avere constatato in modo non dubbio la presenza dell'anidride carbonica e in quantità notevole, l'essere riuscito a separare un olio il cui punto di ebollizione è eguale a quello del fenil-acetato di benzile rende molto probabile che l'interpretazione della reazione possa essere esatta. Oltre a queste considerazioni merita speciale importanza la reazione, già chiarita, che avviene tra il benzofenone e l'acido butir-

rico che serve certamente a convalidare questa complessa fotoreazione.

Le esperienze che ho in corso sono eseguite con quantità maggiori di composti anche con altri chetoni, e in modo da fissare l'anidride carbonica che si forma, per potere ottenere rendimenti più elevati onde studiare meglio tutti i prodotti che si ottengono.

Roma. — **Laboratorio di Chimica Applicata della R. Scuola d'Ingegneria.**

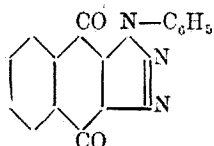
CHARRIER G. e BERETTA A. — N-fenil-α, β-naftotriazolchinoni isomeri.

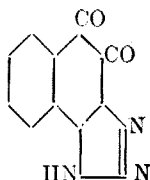
I tre possibili isomeri N-fenilderivati dell'α, β-naftotriazolo secondo la struttura che noi attribuiamo al sistema triciclico ortocondensato α, β-naftotriazolico:

1-N-fenil-α,β-naftotriazolo	2-N-fenil-α,β-naftotriazolo	3-N-fenil-α,β-naftotriazolo
P. F. 77°	P. F. 107-108°	P. F. 149-150°

tutti conosciuti, contengono nella loro molecole un ponte etilenico e quindi debbono reagire cogli ossidanti, fissando due atomi di ossigeno sul ponte e formando gli ortochinoni corrispondenti. Mentre stiamo occupandoci in laboratorio di questa trasformazione in chinone dell' isomero 1-N-fenilato, e uno di noi [1] ha studiato il chinone del 2-N-fenilderivato e ne ha messo in evidenza la grande analogia che presenta col fenantrenchinone, descriviamo in questa nota il chinone ottenuto dal 3-N-fenilderivato, cioè il 3-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone, coi suoi derivati più importanti e che ne dimostrano la costituzione.

[1] **Rend. Accad. Lincei, 33** (5), I, 346 (1924); Questa Gazzetta, 54, 610 (1924); 56 (1926).

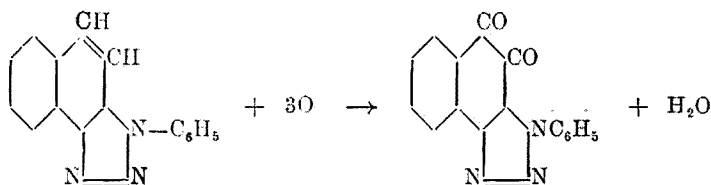
Prima delle nostre recenti pubblicazioni non era noto alcun naftotriazolchinone ottenuto direttamente per ossidazione dei naftotriazoli, perchè l'N-fenil-α-naftotriazolchinone della struttura:

CO N—C_6H_5 N N CO

era stato ottenuto da Wolff ([2]) per via indiretta, facendo agire la diazobenzolimide sull'α-naftochinone, e l'orto-α, β-naftotriazolchinone di Zincke e Noack ([3]) della struttura:

CO CO N HN N

venne ottenuto da questi chimici per azione dell'acido nitroso sul cloridrato dell'α, β-diamino-β-naftoidrochinone o meglio sciogliendo questo composto in acido nitrico (d = 1,40) sino a che si può ottenerne facile soluzione.

Si sta pure provando se è possibile ottenere questo chinone direttamente per ossidazione dell'α, β-naftazimide, per confrontarlo col fenantrenchinone.

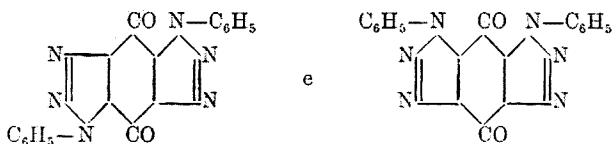
Il 3-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone si ottiene con buon rendimento ossidando in soluzione acetica con anidride cromica il 3-N-fenil-α, β-naftotriazolo, fusibile a 149-150° e facilmente preparabile per azione dell'acido nitroso sulla β-fenilortonaftilendiamina. L'ossidazione del 3-N-fenil-α, β-naftotriazolo decorre secondo lo schema seguente:

CH CH N—C_6H_5 N N + 3O → CO CO NC_6H_5 N N + H_2O

([2]) Ann. 399, 274 (1913). ([3]) Ann., 295, 25 (1897).

e il chinone ottenuto dimostra la sua struttura ortochinonica nelle reazioni col cloridrato di fenilidrazina e coll'ortofenilendiamina.

Passando dal 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone al 3-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone scompare completamente l'analogia delle proprietà fisiche col fenantrenchinone, mentre si conserva quella delle proprietà chimiche permanendo tra i due composti analogia di struttura, poichè entrambi contengono sul ponte nella stessa posizione i due gruppi carbonilici. La differente posizione perciò del fenile nel pentagono triazolico annulla l'equivalenza dell'esagono benzenico ortocondensato al pentagono triazolico N-fenilato per quanto riguarda le proprietà fisiche.

E' degna di nota, a proposito della differenza di comportamento tra i derivati del 2-N-fenilnaftotriazolchinone e quelli del 3-N-fenilnaftotriazolchinone, l'esistenza dei chinoni ([1]) della formola:

```
        CO N—C6H5            C6H5—N  CO  N—C6H5
N—— /\ /\ N                N /\ /\ /\ N
 ||  |  |  ||        e      ||  |  |  ||
N  \/ \/ —N                N ——  \/ —— N
C6H5—N  CO                          CO
```

nei quali il fenile non è attaccato all'atomo di azoto mediano del pentagono triazolico. Se il fenile dalla posizione laterale passa alla posizione media, i chinoni non si possono ottenere, perchè la molecola del ditriazolo possiede così piccola stabilità, che alla fissazione dell'ossigeno subito si scinde negli acidi carbossilici corrispondenti. Anche l'azione degli alcali su questi corpi dà luogo a prodotti affatto diversi da quelli che si ottengono dai 2-N-fenilderivati dell'α, β-naftotriazolchinone.

Il 3-N-fenil-α,β-naftotriazolchinone, descritto in questa nota, è una sostanza molto stabile, che si scioglie discretamente nella maggior parte dei solventi organici e si separa da essi in finissimi aghi di color giallo ranciato, fusibili a 223°. Reagisce facilmente colla fenilidrazina e coll'o-fenilendiamina formando rispettivamente il fenilossiazoderivato e l'azina; ossidato con soluzione alcalina di permanganato potassico si trasforma nell'acido ortodicarbossilico corrispondente.

([1]) *Nietzki* e *Prinz*, Ber., **26**, 2960 (1893); *Fries* e *Roth*, Ann., 389, 337 (1912); *Fries Empson*, Ann., **389**, 349 (1912); *L. Wolff*, Ann., 394, 70-79 (1912); 399, 287 (1913).

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con *Acciarri Gisella*).

3-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone $C_{10}H_4O_2 : N_3C_6H_5$.

10 gr. di 3-N-fenil-α, β-naftotriazolo si sospendono in 480 grammi di acido acetico glaciale e gr. 120 di anidride acetica, si riscalda il miscuglio senza portarlo all'ebollizione e si aggiunge a poco a poco una soluzione di gr. 50 di anidride cromica in poco acido acetico.

L'aggiunta della soluzione di anidride cromica deve durare un'ora. Finita questa, si porta la soluzione all'ebollizione per pochi minuti, la si lascia raffreddare versandola quindi in acqua e riscaldando poi per qualche tempo a b. m. In fondo al recipiente si forma un precipitato cristallino, di color giallo-aranciato. Raccolto, lavato e cristallizzato, dopo essiccamento, dal benzolo, forma aghi sottili di color giallo-aranciato, fusibili senza decomposizione a 223°.

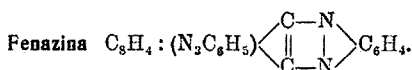
trov. %:	C 69,70;	H 3,38;	N 15,19.
per $C_{16}H_9N_3O_2$ calc. :	69,81;	3,27;	15,27.

Il 3-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone è una bellissima sostanza cristallina che si avvicina pel colore al fenantrenchinone e al 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone, ma che si differenzia nettamente pel punto di fusione e per la solubilità da questi due composti così vicini fra loro per le proprietà fisiche. Esso è infatti solubilissimo in etere, e molto solubile in acido acetico, alcool etilico, metilico, toluene, benzolo, ligroina, ecc.

Fenilossiazoderivato $C_8H_4 : (N_3C_6H_5).C(OH).C(N{=}NC_6H_5)$.

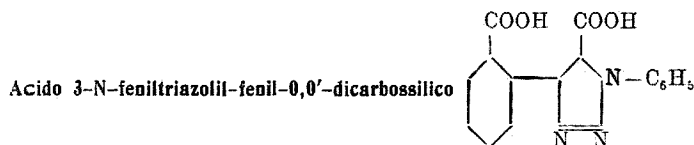
Se si sciolgono a caldo gr. 3 di 3-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone in poco acido acetico glaciale e si aggiunge a questa soluzione una soluzione di gr. 2,7 di cloridrato di fenilidrazina in alcool, riscaldando all'ebollizione per circa mezz'ora, cristallizza per raffreddamento l'ossiazocomposto, che raccolto e ricristallizzato dall'acido acetico glaciale, forma aghi rossi a splendore dorato, fusibili a 275°.

trov. %:	N 19,23
per $C_{22}H_{15}N_5O$ calc. :	19,17.

Fenazina $C_8H_4:(N_3C_6H_5)\langle C=N, C=N \rangle C_6H_4$.

Ad una soluzione in acido acetico glaciale di gr. 2 di 3-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone portata all'ebollizione si aggiunge una soluzione alcoolica di 1 gr. di ortofenilendiamina. Si ottiene subito la fenazina corrispondente, che si separa in forma di aghi finissimi, di color giallo chiaro. Ricristallizzata dal benzolo, si ha subito pura in aghetti di colore giallo chiaro, fusibili a 268°.

trov. %: N 20.34.
per $C_{22}H_{13}N_5$ calc. : 20,17.

Acido 3-N-feniltriazolil-fenil-0,0'-dicarbossilico

(formula di struttura: anello benzenico con COOH, legato all'anello triazolico con COOH, N—C_6H_5, N N)

Ad una soluzione di gr. 50 di permanganato potassico e gr. 15 di soda caustica in cc. 2250 di acqua si aggiungono gr. 10 di 3-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone e si riscalda su b. m. bollente per circa 12 ore. Il chinone passa completamente in soluzione e decomponendo con alcool l'eccesso di permanganato e filtrando bollente, si ha una soluzione che contiene sotto forma di sale sodico l'acido dicarbossilico.

Il filtrato, assieme alle acque di lavaggio dell'idrato di perossido di manganese, viene concentrato ad un terzo a fuoco diretto e quindi ancora a b. m. Aggiungendo acido cloridrico sino a reazione nettamente acida, si separa l'acido dicarbossilico sotto forma di un precipitato bianco cristallino, pochissimo solubile in acqua fredda. Ricristallizzato da un miscuglio di acqua ed alcool, dove è molto più solubile, si separa in forma di fini aghetti bianchi, fusibili senza decomposizione a 131°. La sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico ha dato all'analisi i numeri seguenti corrispondenti ad un acido feniltriazolil-fenildicarbossilico:

trov. %: C 62,02; H 3,78; N 13,41.
per $C_{16}H_{11}N_3O_4$ calc. : 62,13; 3,56; 13,59.

L'acido così ottenuto arrossa fortemente in soluzione acquosa la tintura di tornasole.

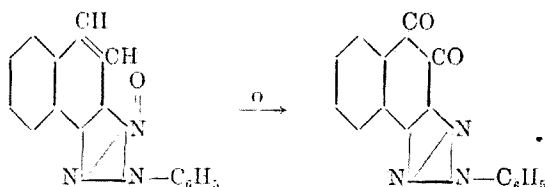
Pavia. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Dicembre 1925.

CHARRIER G. e MANFREDI A. — Sul 2-N-fenil (α, β) nafto-1-2-3-triazolchinone.

Continuando lo studio di questo interessante derivato di ossidazione del 2-N-fenil-α, β-nafto-1,2,3-triazolo vien sempre maggiormente dimostrata dai derivati del 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone ottenuti l'analogia, già posta in evidenza da uno di noi [1], che passa tra questo chinone e il fenantrenchinone e quindi tra il 2-N-fenil-α, β-naftotriazolo e il fenantrene. Molti dei derivati del 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone presentano infatti pressocchè lo stesso punto di fusione e proprietà fisiche e chimiche quasi identiche dei corrispondenti derivati del fenantrenchinone e questa sorprendente analogia persiste dal prodotto di riduzione (2-N-fenil-α, β-naftotriazolidrochinone) ai derivati alogenati, ai nitroderivati e ai prodotti di condensazione.

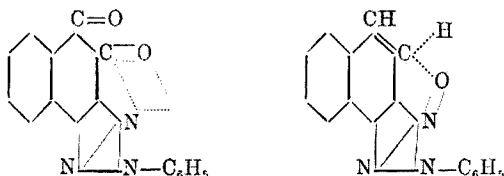
Per quanto riguarda la reattività dei due carbonili contenuti nel 2-N-fenilnaftotriazolchinone col pentacloruro di fosforo e coll'idrossilamina, dobbiamo far notare che siamo riusciti a farne reagire uno soltanto e quindi abbiamo ottenuto unicamente un dicloroderivato e una monossima; anche con un eccesso grandissimo dei detti reagenti non abbiamo potuto ottenere un tetracloroderivato e una diossima, come invece agevolmente avviene col fenantrenchinone [2].

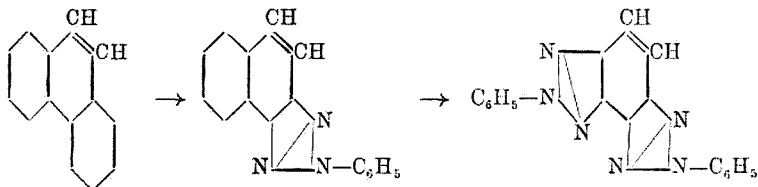
Il comportamento di uno dei carbonili nel 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone è dunque diverso dall'altro. Se si confrontano tali reazioni coll'ossidazione dell'ossido del 2-N-fenil-α, β-naftotriazolo colla miscela cromica:

CH ... CH — O — N ... N — N—C_6H_5 $\xrightarrow{O}$ CO ... CO ... N ... N — N—C_6H_5.

che porta al 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone e non all'ossido corrispondente, si può ammettere che il carbonile situato vicino al nucleo

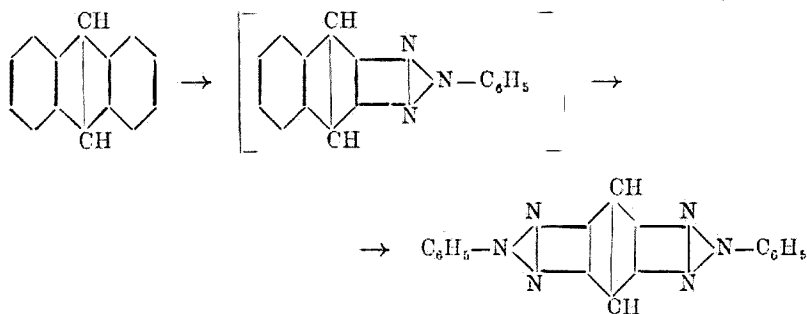
(1) Questa Gazzetta, **54**, 610, 647, 982, 994 (1924); Rend. Accad. Lincei, **33**, I, 346 (1924). (2) *H. Goldschmidt*, Ber., **16**, 2178 (1883); *Auwers* e *V. Meyer*, Ber., **22**, 1985 (1889); *Pschorr* e *Brüggemann*, Ber., **35**, 2743 (1902); *Lachowicz J.* pr. [2] **28**, 168 (1883); Ber., **16**, 331 (1883); **17**, 1161 (1884).

eterociclico sia da questo influenzato in modo che venga sottratto il suo ossigeno alle reazioni di sostituzione solite.

Verrebbe fatto perciò di pensare che tanto l'ossigeno del carbonile del chinone, come quello dell'ossido naftotriazolico fossero legati con valenze parziali all'azoto del nucleo eterociclico e al carbonio del ponte etilenico:

e da queste considerazioni si potrebbe dedurre la costituzione degli ossidi naftotriazolici ottenuti per ora soltanto dall'ossidazione delle arilazo-β-naftilamine con soluzione acetica di perossido d'idrogeno ([3]) e nei quali non è dimostrato a quale atomo di azoto del nucleo eterociclico aderisca l'atomo di ossigeno.

Per quanto riguarda la rottura del ponte etilenico che avviene alla ossidazione tanto col fenantrenchinone che col 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone e anche col fenantrene e col 2-N-fenil-α, β-naftotriazolo con formazione degli acidi dicarbossilici corrispondenti, vogliamo far notare che la tensione, che deve sopportare il nucleo benzenico nella posizione mediana e che tende a scinderlo, ad aprirlo sul ponte etilenico, deve aumentare dal fenantrene al 2-N-fenil-α, β-naftotriazolo e al ditriazolo angolare corrispondente:

e dall'antracene al 2-N-fenil-β, β-naftotriazolo (sconosciuto) e al ditriazolo lineare:

([3]) Questa Gazzetta, **53**, 462 (1923); **55**, 11 (1925).

$$\text{antracene} \rightarrow \left[\text{2-N-fenil-antra-triazolo } (N-C_6H_5)\right] \rightarrow C_6H_5-N\langle\text{ditriazolo}\rangle N-C_6H_5$$

e questo viene sperimentalmente confermato dalla maggiore facilità colla quale dà luogo alla scissione ossidativa il 2-N-fenil-α, β-naftotriazolo rispetto al fenantrene (rispettivamente il 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone e il fenantrenchinone) e dalla non esistenza dei chinoni dei due ditriazoli angolare e lineare, i quali, come risulta da ricerche in corso in questo laboratorio, immediatamente all'ossidazione si scindono negli acidi corrispondenti.

Il termine intermedio dell'ossidazione, il chinone corrispondente, non è stabile, perchè il sistema non può più subire sul ponte la tensione degli atomi di ossigeno senza che avvenga distacco dei due atomi di carbonio.

PARTE SPERIMENTALE

(In collaborazione con Gorini Luigi).

Il 2-N-fenil-α, β-nafto (1,2,3) triazolchinone (2-N-fenil-4,5-dicheto-α, β-nafto (1,2,3) triazolo) occorrente per le preparazioni seguenti, venne ottenuto, oltrechè col metodo già descritto [1], anche nel modo seguente partendo direttamente dalla fenilazo-β-naftilamina, senza preventivamente trasformarla in 2-N-fenil-α, β-nafto (1,2,3) triazolo.

Una soluzione di gr. 20 di fenilazo-β-naftilamina ottenuta a caldo in un miscuglio di cc. 510 di acido acetico glaciale e cc. 50 di anidride acetica, viene lasciata raffreddare a 40-50° e quindi addizionata a poco a poco agitando di una soluzione, in poco acido acetico, di gr. 28 di anidride cromica. Si separa in parte cristallizzato il triazolo corrispon-

[1] Questa Gazzetta, 54, 614 (1924).

dente, che viene però riportato in soluzione riscaldando il liquido alla ebollizione. Nel liquido mantenuto in ebollizione costante si fa gocciolare per mezzo di un imbuto a rubinetto nello spazio di un'ora e mezza una soluzione in acido acetico glaciale di gr. 72 di anidride cromica. Finita l'aggiunta della soluzione di anidride cromica e lasciato raffreddare il miscuglio della reazione, lo si getta in molta acqua, si raccoglie il precipitato giallo, il quale dopo accurato lavaggio con acqua bollente ed essicamento, viene cristallizzato dall'acido acetico glaciale bollente. La resa da 20 gr. di fenilazo-β-naftilamina è di 10 gr. di 2-N-fenil-naftotriazolchinone puro, fusibile a 206-207°, cioè circa il 50 % della fenilazo-β-naftilamina impiegata.

2-N-fenil-α, β-naftotriazolidrochinone

2-N-fenil-4,5-diossi-α, β-nafto (1,2,3) triazolo $C_{10}H_4(OH)_2 = N_3 \cdot C_6H_5$.

Per la preparazione di questo composto, si fanno bollire a ricadere per 6 ore, gr. 4 di triazolchinone sciolti in acido acetico (cc. 100-150) aggiungendovi gr. 9 di stagno in polvere e di tanto in tanto cc. 5 di acido cloridrico concentrato sino a raggiungere il totale di cc. 30.

Si separa un corpo bianco gialliccio, che alla fine della reazione si riporta in soluzione con aggiunta di acido acetico. Si filtra in corrente di anidride carbonica e si lascia cristallizzare, raccogliendo poi i cristalli separatisi, lavandoli con pochissimo alcool ed etere saturi di anidride carbonica e seccandoli su acido solforico, sempre in corrente di questo gas. Il prodotto così ottenuto non è completamente puro, perchè l'idrochinone naftotriazolico essendo estremamente autossidabile come l'analogo idrofenantrenchinone, contiene sempre quantità più o meno grandi del chinone corrispondente. Non ha punto di fusione costante, perchè riscaldato, rapidamente si riossida in chinone.

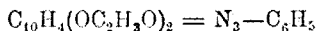
Relativamente stabile allo stato secco, è ossidabilissimo nelle soluzioni che passano dal color giallo debole rapidamente al giallo intenso e al giallo arancio.

Solubile facilmente in acido acetico e solubilissimo in alcool, è insolubile in acqua. Colla potassa caustica in soluzione acquosa a caldo si colora in rosso bruno e poi in verde senza sciogliersi notevolmente; il sale verde è identico a quello che si ottiene come composto intermedio nella preparazione dell'acido fenilentriazolilenglicolico. Colla soluzione diluita di perossido di idrogeno si riossida istantaneamente a chinone come viene dimostrato dal colore giallo arancio che assume e dal punto di fusione 206°.

Sottoposto da solo a lento riscaldamento, si riossida senza fondersi sino a 204 205° (punto di fusione del chinone).

Da tutti questi dati sisulta la perfetta analogia del 2-N-fenil-α, β-naftotriazolidrochinone con l'idrofenantrenchinone.

Il 2-N-fenil-α, β-naftotriazolidrochinone bollito per 3 ore a ricadere con eccesso di anidride acetica si trasforma in diacetilderivato:

$$C_{10}H_4(OC_2H_3O)_2 = N_3-C_6H_5$$

che si separa dall'alcool in rosette di piccoli aghi bianchi setacei, fusibili a 163°.

trov. %: N 11,41.

per $C_{20}H_{15}N_3O_4$ calc. : 11,63.

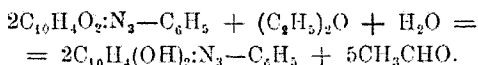
Molto solubile a caldo nei comuni solventi organici, viene lentamente saponificato dalla soluzione acquosa fredda di potassa caustica al 4 % che lo trasforma nel sale verde poco solubile, che si ottiene anche dal triazolchinone e dall'idrochinone corrispondente.

Per azione del solfato dimetilico in presenza di soluzione di soda caustica al 30 % si ottiene dall'idrochinone triazolico accanto al sale verde sopra indicato e all'acido 2-N-feniltriazolil-fenil-O,O'-dicarbossilico anche l'etere dimetilico $C_{10}H_4(OCH_3)_2 = N_3-C_6H_5$, che cristallizza dall'alcool in aghetti bianchi fusibili a 99-100°.

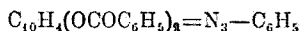
trov. %: N 13,61.

per $C_{18}H_{15}N_3O_2$ calc. : 13,77.

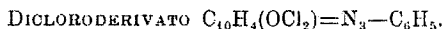
Il 2-N-fenilnaftotriazolchinone, analogamente al fenantrenchinone, viene ridotto in soluzione eterea satura di acqua per esposizione alla luce diretta nell'idrochinone corrispondente formandosi contemporaneamente aldeide acetica secondo l'equazione seguente:

$$2C_{10}H_4O_2:N_3-C_6H_5 + (C_2H_5)_2O + H_2O =$$
$$= 2C_{10}H_4(OH)_2:N_3-C_6H_5 + 5CH_3CHO.$$

Sospendendo in una boccia a tappo smerigliato nell'etere etilico saturo di acqua e privo di aldeidi (reazione negativa col nitrato d'argento ammoniacale e col reattivo di Schiff) del 2-N-fenilnaftotriazolchinone e esponendo alla luce solare, agitando di frequente, si nota che il chinone a poco a poco passa in soluzione, formando un liquido pressochè incoloro, ma dotato di forte fluorescenza verde chiara; distillando in corrente di anidride carbonica l'etere, si ha un distillato che contiene l'aldeide acetica (dimostrabile colle reazioni generali delle aldeidi)

e un residuo bianco costituito dal 2-N-fenilnaftotriazolidrochinone. Questo venne caratterizzato, oltrechè alla facile autossidabilità all'aria in chinone, trasformandolo in dibenzoilderivato:

$$C_{10}H_4(OCOC_6H_5)_2=N_3-C_6H_5$$

con cloruro di benzoile e dietilanilina. Il derivato dibenzoilico, separatosi come olio, venne purificato sciogliendolo in etere, sbattendo la soluzione eterea con soluzione di soda caustica al 4 % sino ad eliminazione completa dell'acido benzoico ed estrazione con alcool del residuo etereo. Poichè il dibenzoilderivato è pressochè insolubile in alcool, il residuo dell'estrazione alcoolica viene cristallizzato da un miscuglio di alcool e benzolo, sospendendolo in alcool bollente ed aggiungendo tanto benzolo da portarlo in soluzione. Si ottiene per raffreddamento di questa soluzione sotto forma di prismetti bianchi, fusibili a 212°.

trov. %: N 8,43.
per $C_{30}H_{19}N_3O_4$ calc. : 8,65.

Dicloroderivato $C_{10}H_4(OCl_2)=N_3-C_6H_5$.

Trattando su bagno maria bollente in pallone munito di refrigerante a ricadere 5 gr. di 2-N-fenilnaftotriazolchinone con 50 gr. di benzolo perfettamente disidratato e 4 gr. di pentacloruro di fosforo e riscaldando per molte ore, si ottiene a poco a poco completa soluzione del chinone e il colore di essa passa dal giallo aranciato al bruno verdastro.

A questo punto il prodotto della reazione si diluisce con benzolo, si addiziona di etere e si sbatte in imbuto separatore con acqua sino a liberarlo completamente dall'ossicloruro di fosforo.

Svaporato quindi il solvente, il residuo cristallino si ricristallizza parecchie volte dall'acido acetico: si ottiene così sotto forma di aghetti bianchi o di prismetti trasparenti pressochè incolori, che si fondono costanti a 165°. L'analisi porta a un dicloroderivato.

trov. %: N 12,67; Cl 21,51.
per $C_{16}H_9ON_3Cl_2$ calc. : 12,72; 21,58.

Il dicloderivato è solubile in alcool specialmente a caldo, solubilissimo in cloroformio, benzolo ed acido acetico. Nelle soluzioni alcooliche e di acido acetico glaciale si nota leggera autossidaziane, perchè le acque madri della cristallizzazione si colorano fortemente in giallo.

Raddoppiando ed anche triplicando nella reazione sopradescritta la quantità del pentacloruro di fosforo, si ottiene sempre soltanto il diclo-

roderivato. Anzi i ricavi migliori si hanno impiegando il pentacloruro di fosforo in forte eccesso (12 gr. per 5 gr. di chinone). I dicloroderivati del fenantrenchinone e del 2-N-fenilnaftotriazolchinone sono straordinariamente simili; si presentano ambidue sotto forma di prismi rombici pressochè incolori, fondenti entrambi a 165°. Anche i rapporti di solubilità sono uguali: molto in benzolo, poco in alcool.

Nitrazione del 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone.

Sottoponendo il 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone alla nitrazione coi diversi metodi proposti per il fenantrenchinone ([5]) e specialmente seguendo le indicazioni di J. Schmidt si ottennero vari prodotti di nitrazione, che possono venir rappresentati con formule analoghe a quelli ottenuti dal fenantrenchinone. Però la loro separazione allo stato di purezza riesce estremamente difficile; per ora venne ottenuto allo stato puro con punto di fusione costante soltanto un dinitroderivato analogo al 2,7-dinitrofenantrenchinone di p. f. 290°, al quale sia pel punto di fusione 287° che per le proprietà fisiche e chimiche, si può attribuire una costituzione simile al derivato fenantrenico:

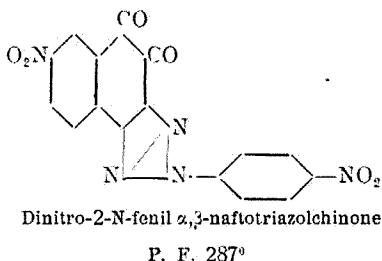
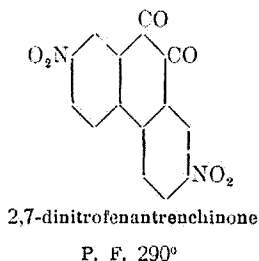
CO, O_2N, CO, NO_2

2,7-dinitrofenantrenchinone

P. F. 290°

CO, O_2N, CO, N, N, N, NO_2

Dinitro-2-N-fenil α,β-naftotriazolchinone

P. F. 287°

Il nitrogruppo sostituito nel fenile aderente al nucleo triazolico (che insieme formano il sistema equivalente dell'esagono benzenico del fenantrenchinone) viene supposto in posizione para coll'anello triazolico, data la basicità di questo.

Il dinitro 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone di p. f. 287° venne ottenuto nel modo seguente: si fecero bollire a ricadere per 30 minuti

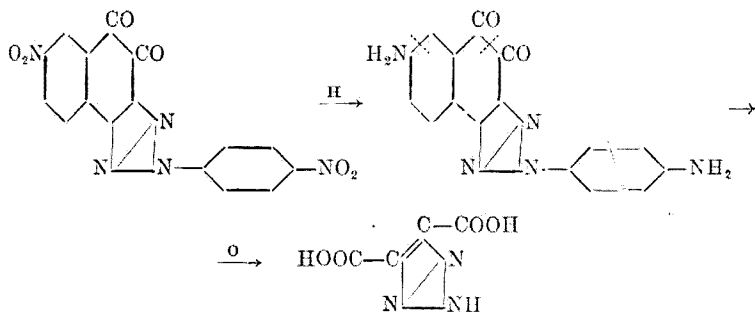
([5]) *Graebe*, Ann., 167, 144 (1883); *Strasbruger J.*, Ber., 16, 2346 (1883); *Kikina*, Chem. Centr. Bl. 1900, II, 117; *Schmidt J.* e *P. C. Austin*, Ber., 36, 3731 (1903); *Schmidt J.* e *A. Kämpt*, Ber., 36, 3734, 3739, 3745 (1903).

gr. 3 di chinone con 40 cc. di acido nitrico fumante (d = 1,52) e 5 cc. di acido solforico conc. e dopo raffreddamento si gettò il prodotto in circa 8 volte il suo volume di acqua. Si ottenne un precipitato giallo-chiaro, che ben lavato e seccato, si estrasse in due riprese con 250 cc. di acido acetico glaciale per volta. Le due soluzioni così ottenute lasciano cristallizzare per raffreddamento in bellissimi aghi di color giallo citrino lucente, il dinitroderivato che è subito puro, dimostrando il punto di fusione costante a 287°.

trov. %: N 19,25.
per $C_{16}H_7N_5O_6$ calc. : 19,17.

Le acque madri non contengono altri nitroderivati e concentrate a pochi cc. si colorano in verde lasciando separare per raffreddamento il dinitroderivato impuro, fusibile tra 270 e 275°, che per ulteriore cristallizzazione dell'acido acetico si fonde subito a 287°. La dimostrazione dell'esistenza dei due nitrogruppi, l'uno nell'anello benzenico, l'altro nel fenile attaccato al nucleo eterociclico verrà data dalla riduzione del dinitro a diaminoderivato e dalla scissione ossidativa alcalina di questo ultimo che dovrà portare all'acido 1,2,3-triazoldicarbossilico già noto da molto tempo (p. f. 200-201°) [6].

CO, O_2N, CO, N, N, N—, —NO_2 $\xrightarrow{H}$ CO, H_2N, CO, N, N, N—, —NH_2 →

$\xrightarrow{O}$ HOOC—C, C—COOH, N, N, NH

Per dimostrare che il dinitro 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone contiene ancora il gruppo ortochinonico, si fece reagire in soluzione acetica con cloridrato di fenilidrazina e si ottenne l'ossiazoderivato corrispondente, $C_8H_3(NO_2):(N_3C_6H_4NO_2).C(OH).C(N = NC_6H_5)$, di color rosso vivo, insolubile in acido acetico glaciale, e che cristallizza dallo

[6] *Bladin*, Ber., **26**, 545, 2737 (1893); *Zincke*, Ann., 291, 320, 341 (1896); 311, 281, 318 (1900); *Michael, Lühn* e *Higbee*, Am., 20, 389 (1898); *L. Wolff*, Ann., 325, 154 (1902); *Oliveri-Mandalà* e *Coppola*, questa Gazzetta, 40, II, 436 (1910).

xilolo bollente in lunghi aghi setacei, di color rosso splendente, fusibili a 315°.

trov. %: N 21,28.
per $C_{22}H_{13}N_7O_5$ calc. : 21,53.

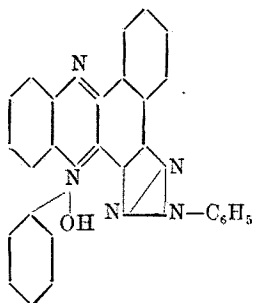
Flavinduline dal 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone.

Analogamente al fenantrenchinone, il 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone si condensa colla o-aminodifenilamina per formare una flavindulina triazolica e nello stesso modo si comporta con altri derivati della O-aminodifenilamina, ad es., colla 2-amino-4-nitro-4'-fenilazodifenilamina. Le flavinduline triazoliche così ottenute si presentano con proprietà fisiche e chimiche molto simili ai corrispondenti derivati del fenantrenchinone; però tingono con tono più ranciato e benchè si possano ordinare nello stesso senso delle flavinduline fenantreniche per quanto riguarda la loro solubilità nell'acqua acidulata, sono relativamente meno solubili di queste ultime.

Flavindulina dal 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone e o-aminodifenilamina.

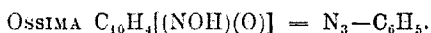
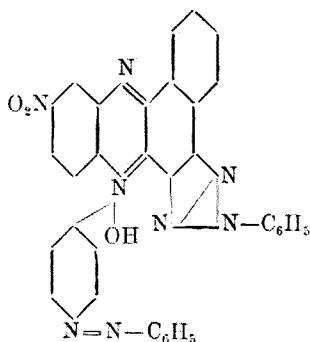
Gr. 6,9 di o-aminodifenilamina trattati con cc. 1,5 di acido cloridrico (D = 1,19) e colla minor quantità possibile di alcool per ottenerne soluzione, si addizionano ad una soluzione bollente di 10,4 gr. di 2-N-fenilnaftotriazolchinone nella quantità sufficiente di acido acetico. Dopo pochi minuti di ebollizione si ha un liquido colorato intensamente in rosso giallo che per evaporazione del solveute dà un olio intensamente colorato in rosso bruno, analogamente a quanto avviene colla flavindulina ordinaria del fenantrenchinone. Il liquido vischioso rosso bruno fatto bollire con acqua acidulata con acido cloridrico fornì una soluzione di color rosso, che soprasaturata con sale comune, diede luogo ad un precipitato in fiocchi di color rosso-giallastro, costituenti il cloridrato della flavindulina naftotriazolica, $C_{28}H_{18}N_5Cl$, fusibili a 238° con decomposizione. La soluzione di tale cloridrato tinge il cotone tannato con nuanza giallo-rossa scura. Aggiungendo acido nitrico alla soluzione acquosa del cloridrato si ottiene il nitrato corrispondente $C_{28}H_{18}N_5NO_3$, pochissimo solubile, in fiocchetti giallo-rossi, fusibili senza alterazione a 211°. La base $C_{28}H_{18}N_5OH$, ottenuta con ammoniaca diluita dalla soluzione del cloridrato, forma fiocchi di color giallo bruno, che si anne-

riscono e decompongono verso i 100°, prima di fondersi. La base solubilissima in alcool non fu potuta ottenere allo stato cristallino.

La formola che spetta alla flavindulina naftotriazolica per analogia colla flavindulina fenantrenica è la seguente:

Flavindulina dal 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone e 2-amino-4 nitro-4' fenilazodifenilamina.

A gr. 10,5 di 2-N-fenilnaftotriazolchinone, sciolti in acido acetico bollente, si aggiunge una soluzione di 2-amino-4 nitro-4' fenilazodifenilamina nella quantità di alcool sufficiente e qualche goccia di acido cloridrico e si bolle per alcuni minuti. Si ottiene un liquido colorato in rosso bruno intenso, da cui per evaporazione si separa l'acetato della fenilazo-nitro-flavindulina naftotriazolica, solubilissimo in acido acetico anche diluito. La soluzione acetica trattata con acido cloridrico diluito forma il cloridrato corrispondente, che si separa come precipitato di color rosso mattone, pochissimo solubile in acido cloridrico diluito e fusibile a 138°. Il nitrato ottenuto nello stesso modo dalla soluzione acetica con acido nitrico diluito è costituito da una polvere di color rosso bruno, insolubile in acqua e in acido nitrico diluito che si fonde a 115°. La soluzione dell'acetato tinge il cotone tannato in giallo bruno intenso con nuanza rossastra. Alla base in fiocchi giallo-bruni, ottenuta con ammoniaca diluita dalla soluzione acquosa dell'acetato e alterantesi al riscaldamento annerendo prima di fondere, spetta la costituzione seguente:

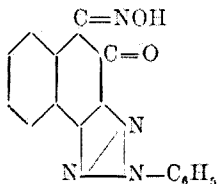
O_2N N N OH N N N—C_6H_5 N=N—C_6H_5

OSSIMA $C_{10}H_4[(NOH)(O)] = N_3-C_6H_5$.

Si ottiene per azione del cloridrato di idrossilamina in proporzioni equimolecolari in soluzione alcoolica sul 2-N-fenilnaftotriazolchinone, seguendo il metodo di preparazione della monossima del fenantrenchinone, avendo però l'avvertenza di impiegare nella preparazione una quantità molto maggiore di alcool. Cristallizza bene dall'acido acetico glaciale, dal quale solvente dopo molte cristallizzazioni si ha pura, in aghi setacei di color giallo splendente, fusibili a 229-230°.

trov. °/₀: N 19,32.

per $C_{16}H_{10}O_2N_4$ calc. : 19,31.

Se nella preparazione precedente si sostituiscono ai rapporti molecolari fra le sostanze reagenti, la proporzione di due a quattro molecole di cloridrato d'idrossilamina per una molecola del naftotriazolchinone e si aggiunge anche carbonato od idrato sodico in quantità corrispondente al cloridrato di idrossilamina impiegato, si ha sempre un unico prodotto, la monossima in aghi giallo chiari, fusibili a 229-230°. E' verosimile per la monossima la formola di struttura:

C=NOH C=O N N N—C_6H_5

la quale ammette che l'ossigeno del carbonile immediatamente vicino al nucleo eterociclico, venga sottratto dall'influenza del nucleo stesso alle reazioni di sostituzione diretta solite.

Ossidazione del 2-N-fenilnaftotriazolossido in 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone.

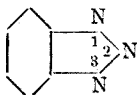
Ossidando nelle stesse condizioni indicate per il naftotriazolchinone [7] il 2-N-fenil-α, β-naftotriazolossido, invece del 2-N-fenil-α, β-naftotriazolo, si ottiene un prodotto cristallino di color giallo, che ricristallizzato ripetutamente dall'acido acetico glaciale, si fonde costante a 207°, e si dimostra identico al 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone, sia perchè mescolato a questo e ricristallizzato mantiene inalterato il punto di fusione 207°, sia perchè con cloridrato di fenilidrazina e con cloridrato d'idrossilamina, fornisce rispettivamente l'ossiazoderivato fusibile a 232° e la monossima fusibile a 229-230°, identici ai prodotti ottenuti colle stesse reazioni dal 2-N-fenil-α, β-naftotriazolchinone.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Dicembre 1925.

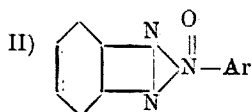
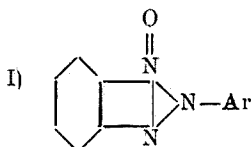
CHARRIER G. e CRIPPA G. B. — **Ossidazione degli ortoaminoarilazobenzoli in soluzione acetica col perossido di idrogeno.**

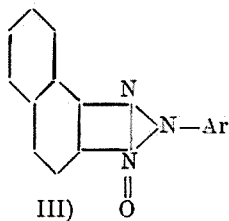
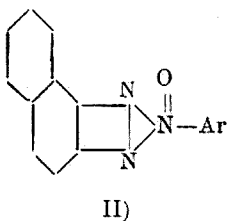
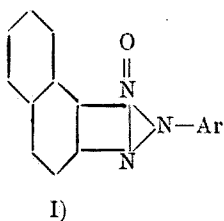
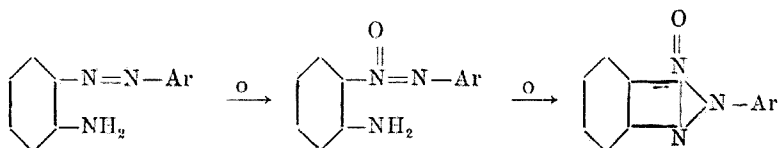
Per azione della soluzione di perossido di idrogeno in acido acetico (acido peracetico) sugli o-aminoazocomposti della serie benzenica risultano, assieme ad altri corpi, gli stessi ossidi triazolici che vennero ottenuti da altri chimici con varie reazioni, dalle quali si può dedurre con sicurezza a quale atomo di azoto aderisca l'atomo di ossigeno nell'ossido benzotriazolico.

Mentre nella serie benzenica gli atomi di azoto 1 e 3 del nucleo triazolico sono equivalenti, qualora nel benzogruppo non esistano atomi di idrogeno sostituiti,

N
1 2 N
3
N

[7] Questa Gazzetta, 54, 614 (1924).

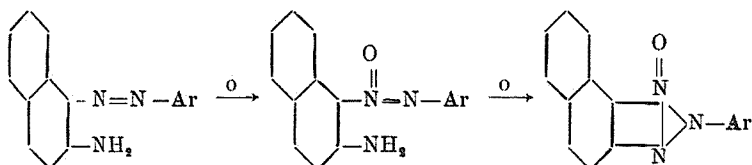
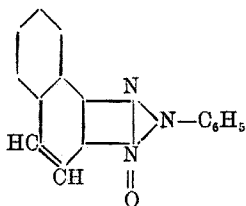
e risultano quindi possibili soltanto due isomeri 2-N-arilbenzotriazolossidi, cioè l'1- e il 2-ossido

I) II)

nella serie naftalinica sono possibili tre isomeri :

I) II) III)

Ora, data l'identità dei benzotriazolossidi già noti e di costituzione I. con quelli ottenuti per azione dell'acido peracetico sugli o-aminoazocomposti della serie benzenica, diventa sempre più verosimile l'ipotesi, che abbiamo già affacciato in lavori precedenti [1], che essi provengano dall'ossidazione degli o-aminoazossicomposti che debbono formarsi in un primo tempo secondo la nota reazione di Angeli :

benchè il termine intermedio, l'o-amino-azossiderivato non si sia finora potuto isolare allo stato puro e caratterizzare sicuramente.

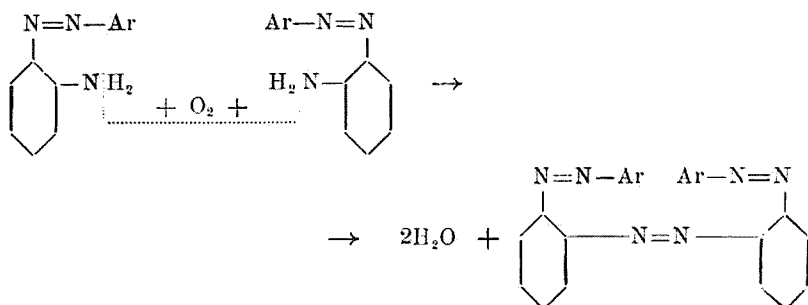
Estendendo ora per analogia questo meccanismo di reazione alla serie naftalinica dobbiamo ammettere un'analoga costituzione pei 2-N-

[1] Questa Gazzetta, 53, 462 (1923); **55**, 11 (1925).

aril-α,β-naftotriazolossidi, la cui formazione sarebbe quindi da rappresentarsi collo schema seguente:

Questa struttura di 1-N-ossiderivati dei 2-N-aril-α.β-naftotriazolossidi, che è senza dubbio la più probabile allo stato attuale delle ricerche su questi corpi, si trova però in disaccordo coll'ipotesi che uno di noi recentemente ha fatto ([2]) per spiegare il comportamento del 2-N-fenil-α,β-naftotriazolossido all'ossidazione ed alcune proprietà del 2-N-fenil-α,β-naftotriazolchinone, che farebbero propendere per ritenere nel 2-N-fenil-α,β-naftotriazolossido l'atomo d'ossigeno in posizione 3-N, cioè vicino al ponte etilenico

Per ora non è possibile decidere in modo sicuro a quale delle due formole si debba dare la preferenza.

Nell'ossidazione degli o-aminoazocomposti benzenici con acido peracetico si formano accanto ai 2-N-arilbenzotriazolossidi i triazoli corrispondenti e si ottengono inoltre numerose altre sostanze, di cui vennero caratterizzati i trisazoderivati provenienti dalla reazione seguente:

([2]) Questa Gazzetta, 56 (1926).

$$2\ \text{Ar—N=N—}C_6H_4\text{—}NH_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{Ar—N=N—}C_6H_4\text{—N=N—}C_6H_4\text{—N=N—Ar}$$

e i trisazossiderivati corrispondenti.

In luogo degli o-aminoazossiderivati che allo stato non perfettamente puro vennero isolati nella serie naftalinica [3], si ottennero corpi pure poco solubili in etere, ma di punto di fusione elevatissimo con decomposizione evidente anteriore al punto di fusione, che potrebbero essere prodotti di polimerizzazione o di condensazione dei primi.

Il rendimento della reazione in derivati triazolici è molto più elevato nella serie benzenica che non nella serie naftalinica e quindi i prodotti secondari, che accompagnano questi ossidi e compatibili colla struttura benzenica, sono relativamente in piccola quantità e perciò più difficilmente caratterizzabili.

Anche nella serie benzenica si nota una pressochè completa trasformazione in ossido triazolico a spese del ricavo in triazolo col tolilderivato.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con Dansi Alfredo).

Ortoaminoazobenzolo.

Per studiare l'ossidazione dell'ortoaminoazobenzolo coll'acido peracetico vennero sciolti a caldo 100 gr. di questo composto in circa due litri di acido acetico glaciale, e si aggiunsero quindi alla soluzione, raffreddata alla temperatura ambiente, 375 cc. di peridrolo Merck, lasciando a sè per circa 25 giorni. La soluzione dapprima diventata di color bruno intenso e opaca, si andò a poco a poco schiarendo e dopo

(3) Questa Gazzetta, **55**, 11 (1925).

qualche giorno incominciò a separarsi una sostanza in fiocchi gialli. Si portò quindi il miscuglio della reazione a 60°, mantenendovelo per 44 ore e quindi si tenne ancora in bagnomaria bollente per 12 ore. Durante il riscaldamento si nota dapprima un vivace sviluppo di gas, che poi a poco a poco va diminuendo. A questo punto la reazione si può considerare finita; dopo raffreddamento, si separa per filtrazione il precipitato giallo, e si ha un liquido di color rosso ciliegia che versato in molta acqua lascia separare un precipitato di color giallo rossastro, che presto si agglutina in una massa di color rosso bruno. Lavato e seccato, questo precipitato si estrae con etere etilico. Gli estratti eterei vengono quindi sbattuti sino ad esaurimento con una soluzione acquosa di idrato potassico al 20 %. Si separano così tre porzioni, oltre al precipitato già separato per filtrazione dalla soluzione acetica.

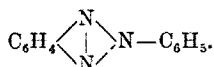
1° Parte solubile in etere, insolubile in soluzione acquosa di idrato potassico al 20 %.

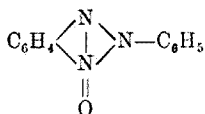
2° Parte estratta colla soluzione acquosa di idrato potassico al 20 % dalla soluzione eterea.

3° Parte insolubile in etere.

Delle varie porzioni è fortemente preponderante la porzione prima, che costituisce il prodotto principale della reazione.

Trattamento della porzione I. — Le varie soluzioni eteree riunite ed estratte sino ad esaurimento colla soluzione di idrato potassico al 20 %, vengono dopo accurato lavaggio concentrate fortemente e quindi lasciate evaporare completamente. Il residuo si cristallizza dall'alcool e si ottiene una prima separazione di cristalli aghiformi bianchi, i quali ricristallizzati si fondono costanti a 108-109° e si riconoscono facilmente per 2-N-fenil-benzotriazolo:

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle N-C_6H_5.$$

Dalle acque madri alcooliche con ripetute cristallizzazioni frazionate dall'alcool e dalla ligroina si riesce con grande difficoltà a separare una frazione che ricristallizzata dalla ligroina si fonde costante a 88° e viene riconosciuta per 2-N-fenilbenzotriazolossido

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{N}}}\rangle N-C_6H_5$$

anche perchè ridotta con acido acetico e polvere di zinco si trasforma in 2-N-fenilbenzotriazolo, fusibile a 108-109°.

La quantità di 2-N-fenilbenzotriazolossido formatasi nella reazione è molto scarsa in confronto di quella di 2-N-fenilbenzotriazolo, per cui riesce molto difficile il poter isolare e determinare esattamente la quantità di ossido triazolico presente nel miscuglio.

Ad ogni modo si può ritenere che 100 gr. di ortoaminoazobenzolo forniscano da 20 a 25 gr. di benzo-triazolo e da 4 a 5 gr. di ossido benzotriazolico.

Porzione II. — Il liquido alcalino dopo l'estrazione della soluzione eterea è colorato in rosso-bruno intenso e precipita abbondantemente con acido cloridrico. Il precipitato amorfo di color giallo è in parte volatile con vapor d'acqua, Data la piccola quantità di sostanza che costituisce però questa porzione, non si riesce a caratterizzare la sostanza distillata con vapore di color giallo vivace, che si fonde tra 100-105°.

Non pare si sia formato dell'o-nitrofenolo come era da prevedere per la diazoscissione e ossidazione dell'orto-aminoazobenzolo. Si tratta probabilmente di un miscuglio di nitrofenoli, la cui separazione e caratterizzazione richiederebbe molto maggior quantità di sostanza a disposizione.

La porzione non volatile con vapor d'acqua contiene il composto che cristallizza dal benzolo in aghi gialli di p. f. 158-159°, solubile in acido cloridrico diluito con colorazione giallo-verdastra, già riscontrato in ricerche precedenti ([4]) e probabilmente identico coll'o-amino-p'-ossiazobenzolo $H_2N(2)C_6H_4(1)N = N(1)C_6H_4(4)OH$, che Cusmano ([5]) ottenne assieme al 2-N-fenilbenzotriazolo, sottoponendo alla reazione di Wallach l'o-aminoazossibenzolo.

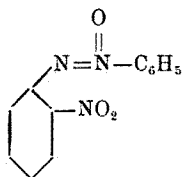
Porzione III. — Questa porzione pochissimo solubile in etere si scioglie in alcool riscaldando a 60° e quindi si riprecipita con etere. Il precipitato così ottenuto è costituito da una sostanza gialla che si decompone verso 250-300° senza fondersi. Seccata sull'acido solforico nel vuoto dà all'analisi numeri che concordano con quelli richiesti dall'o-aminoazossibenzolo.

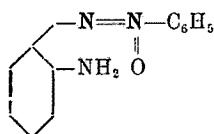
		C	H	N
	Trovato %:	67,37	5,51	19.60
per $C_{12}H_{11}N_3O$	Calc.:	67,57	5,20	19,72

Ma un o-aminoazossibenzolo è già noto per le ricerche di Cusmano (l. c.) come una sostanza di color giallo carico, che cristallizza dall'alcool diluito in prismi allungati, fusibili a 98°. Inoltre è molto solubile in etere, mentre il nostro composto è pressochè insolubile. L'o-ami-

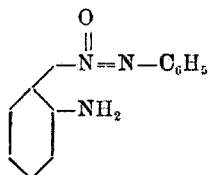
([4]) Questa Gazzetta, 53, 466 (1923). ([5]) Questa Gazzetta, 51, I, 69 (1921).

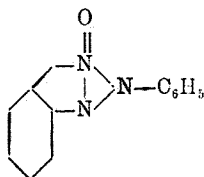
noazossibenzolo di Cusmano proviene per riduzione catalitica dall'o-nitroazossibenzolo, a cui le ricerche di Angeli [6] dimostrano spettare la costituzione seguente:

$$C_6H_4(NO_2)-N=N(O)-C_6H_5$$

e quindi deve presentare la struttura:

$$C_6H_4(NH_2)-N=N(O)-C_6H_5$$

che difatti gli assegna l'autore.

Sarebbe possibile perciò attribuire al nostro composto la struttura dell'isomero o aminoazossibenzolo non ancora noto

$$C_6H_4(NH_2)-N(O)=N-C_6H_5$$

che è appunto quello che più semplicemente può dar origine al 2-N-fenilbenzotriazolossido comune della struttura

$$C_6H_4<\begin{matrix}N(O)\\|\\N\end{matrix}>N-C_6H_5$$

ma la sua insolubilità in etere e la mancanza di un punto di fusione rendono poco probabile quest'ipotesi; è più soddisfacente considerare

[6] Questa Gazzetta, 46, II, 86 (1916).

tale sostanza come un prodotto di polimerizzazione o di condensazione dell'o-aminoazossibenzolo.

La sostanza gialla che si separa dalla soluzione acetica durante la reazione si dimostra insolubile negli ordinari solventi; lavata con alcool bollente e seccata sull'acido solforico nel vuoto si fonde a 278°. La determinazione d'azoto fornisce numeri concordanti con quelli di un trisazossiderivato.

Trovato %: N 19,02

per $C_{24}H_{18}O_3N_6$ calc. : 19,17

Anche la scissione per riduzione in anilina e ortofenilendidmina riesce di conferma per la formola di trisazossiderivato.

O-aminoazotoluolo (p-tolilazo-p-toluidina).

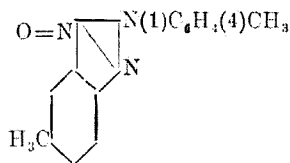
Per ossidazione di questo o-aminoazotoluolo, fusibile secondo i dati della letteratura ([7]) a 118°,5, coll'acido peracetico eseguita nelle stesse condizioni descritte precedentemente per l'o-aminoazobenzolo, furono pure isolate tre porzioni che corrispondono quasi completamente a quelle ottenute coll'o-aminoazobenzolo. Inoltre si separò durante la reazione una sostanza cristallina rossa, che si distingue nettamente da quella ottenuta dall'o-aminoazobenzolo, perchè più intensamente colorata e facilmente cristallizzabile dal nitrobenzolo. Si avvicina per le proprietà ai trisazocomposti, che abbiamo ottenuto nella serie naftalinica e perciò riteniamo sia da considerarsi come un trisazotoluolo.

Parte I. — Gli estratti eterei dopo il trattamento con soluzione acquosa di potassa caustica al 20 %, vengono lavati con acqua e dopo filtrazione concentrati ad un terzo. Si ottengono cristalli aghiformi bianchi, che ricristallizzati ripetutamente dall'alcool e dall'etere formano aghi prismatici bianchi, molto sensibili alla luce anche diffusa che li colora in giallochiaro, fusibili a 131°,5.

Si tratta dell'ossido non ancora noto del 2-N-p-tolil-toluilen-triazolo della formola

O=N — N(1)C_6H_4(4)CH_3

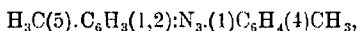
N

H_3C

([7]) *Nölting* e *Witt*, Ber., 17, 78 (1884); *Zincke* e *Lawson*, Ber., 19, 1453 (1886).

Trovato %: N 17,38

per $C_{14}H_{13}ON_3$ calc. : 17,57

Per riduzione con polvere di zinco ed acido acetico si trasforma infatti nel 2-N-p-tolil-5 metilbenzotriazolo

$$H_3C(5).C_6H_3(1,2):N_3.(1)C_6H_4(4)CH_3,$$

fusibile secondo i dati aella letteratura ([8]) a 125-126°.

Concentrando le acque madri eteree della prima cristallizzazione si isolano ancora notevoli quantità dell'ossido 2-N-p toliltoluilen-triazolico fusibile a 131°,5 e soltanto nelle ultime porzioni si ha qualche frazione cristallizzata che dal punto di fusione leggermente più basso dimostra contenere piccole quantità del triazolo corrispondente. Questo però non si riesce ad isolare allo stato di purezza.

Parte II. = Anche in questo caso si sciolgono nella potassa caustica al 20 % vari composti a funzione fenolica, colorandola intensamente in rosso bruno. Distillando con vapore il precipitato ottenuto da questa soluzione con acido cloridrico passa una sostanza gialla, che si riesce a raccogliere in piccola quantità: questa sostanza si fonde in parecchi gradi e costituisce probabilmente un miscuglio di nitrocresoli, da cui non fu possibile isolare e caratterizzare alcun derivato. Il residuo della distillazione col vapore d'acqua è solubile in alcool, benzolo, acido acetico, ed altri solventi, ma non si riesce ad ottenerlo allo stato cristallino; la sostanza si separa sempre, lasciando svaporare il solvente, sotto forma di olio denso rosso-bruno, che si rapprende in massa resinosa.

Parte III. — Questa porzione insolubile in etere è costituita da una massa giallo-verde a struttura cristallina, che non si fonde prima di 370°. Per la solubilità e le proprietà fisiche deve considerarsi un prodotto analogo a quello isolato nell'ossidazione dell'o-aminoazobenzolo e che abbiamo supposto sia un prodotto di polimerizzazione o di condensazione dell'o-aminoazossicomposto corrispondente.

La parte cristallizzata, che si separa dalla soluzione acetica durante la reazione, è una bella sostanza rossa, che cristallizza dal nitrobenzolo in piccoli aghi di color rosso-bruno a riflesso metallico che riscaldati sino a 393°, si decompongono senza fondere.

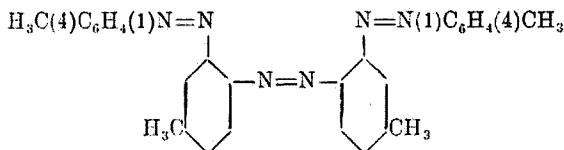
Trovato %: N 18,61

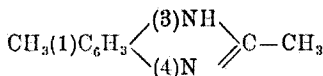
per $C_{28}H_{26}N_6$ calc. : 18,83

([8]) Ber., 18, 3143 (1885); 19, 1456 (1886); 20, 1178 (1887); 28, 2200 (1895).

Questi numeri corrispondono alla formola di un trisazoderivato, che sarebbe analogo a quelli isolati nella serie naftalinica e la cui costituzione dovrebbe quindi essere la seguente:

$$H_3C(4)C_6H_4(1)N{=}N \qquad N{=}N(1)C_6H_4(4)CH_3$$

$$(H_3C)C_6H_3\text{—}N{=}N\text{—}C_6H_3(CH_3)$$

Questa formola viene infatti confermata dalla scissione riduttiva, che porta alla p-toluidina e alla ortotoluilendianina (CH_3:NH_2:NH_2:1:3:4), la quale cristallizzata dalla ligroina, si fonde secondo i dati della letteratura [9] a 88°,5 e fornisce con anidride acetica e acetato sodico il caratteristico derivato etenilico

$$CH_3(1)C_6H_3\left\langle\begin{matrix}(3)NH \\ (4)N\end{matrix}\right\rangle C-CH_3$$

fusibile a 202-203° [10].

Pavia. — Istituto di Chimica generale. Dicembre 1925.

VECCHIOTTI L. — Azione doll'acetato mercurico sulla m-cloroanilina.

W. Schoeller e W. Schrauth [1] studiando l'azione dell'acetato mercurico sulla m-toluidina in soluzione metilalcolica riuscirono ad ottenere un composto bimercuriato, nel quale i gruppi acetomercurici occupano la posizione 4.6 rispetto al gruppo amidico.

In una nota precedente [2] riprendendo in esame lo studio dei predetti Autori ed operando, anzichè in soluzione metilalcolica, in solu-

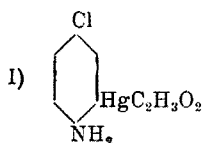
(9) Ann., 158, 351 (1871); Ber., 33, 254 (1900). (10) Ber., 5, 920 (1872); 17, 81 (1881); 30, 3064 (1897); Questa Gazzetta, 40, II, 133 (1910).

(1) Ber., 45, 2812. (2) Questa Gazzetta, 54, 411.

zione acquosa, sono riuscito ad ottenere il composto monomercuriato avente il gruppo acetomercurio in posizione para rispetto al gruppo NH_2, il composto bimercuriato fondente a 168° uguale a quello preparato da W. Schoeller e W. Schrauth, ed infine un secondo composto bimercuriato nel quale i due gruppi acetomercurici entrano in posizione 4.5 rispetto al gruppo amidico.

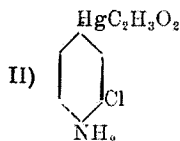
Jakson e Peakes [3] hanno ottenuto dalla reazione fra l'acetato mercurico e la meta nitroanilina due composti l'uno dei quali è monomercuriato ed ha il gruppo acetomercurio in posizione 4 rispetto al gruppo NH_2 e l'altro è bimercuriato ed ha i due gruppi acetomercurici in posizione 4,6 sempre rispetto al gruppo NH_2.

Avendo da qualche tempo intrapreso da questo punto di vista lo studio delle cloroaniline, ho potuto dimostrare come la p.cloroanilina [4] dia sotto l'azione dell'acetato mercurico in soluzione idroalcoolica un composto monomercuriato al quale spetta la formula di struttura (I);

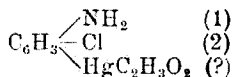
I) Cl / $HgC_2H_3O_2$ / NH_2

e per quanto differenti siano state le condizioni di esperienza nelle quali mi sono posto non mi è stato mai possibile riscontrare la formazione di composti contenenti più atomi di mercurio.

In un altra mia nota in collaborazione con A. Michetti [5] ho estesamente studiate le reazioni fra l'acetato mercurico e l'o-cloroanilina e sono così riuscito a preparare:

1) un composto monomercuriato fondente a 134° avente il gruppo $(HgC_2H_3O_2)'$ in posizione para rispetto al gruppo amidico, al quale ho dato il nome di acetatomercurico-o-cloroanilina I; (II)

II) $HgC_2H_3O_2$ / Cl / NH_2

[3] Am., I, 39, 567 (1907). [4] Questa Gazzetta, 54, 415. [5] Questa Gazzetta, 55, 372 (1925).

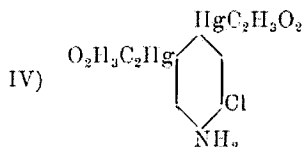
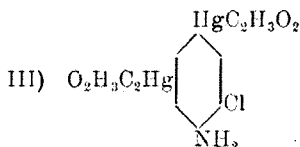
2) un altro composto anch'esso monomercuriato fondente a 143° del quale però non ho potuto fino ad ora stabilire la formula di costituzione

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ Cl & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases}$$

isomero del primo che ho chiamato monoacetatomercurico-o-cloroanilina 2°;

3) un composto bimercuriato che non fonde, ma si scompone a 22° che ho chiamato biacetato mercurico-o-cloroanilina α al quale spetta la formula di struttura (III):

4) infine un secondo composto bimercuriato isomero dell'altro fondente a 232° che ho chiamato biacetatomercurico-o-cloroanilina β del quale ho potuto stabilire la formula di costituzione che è la seguente (IV):

III) $O_2H_3C_2Hg$ — anello benzenico con $HgC_2H_3O_2$ in alto, Cl, NH_2 in basso

IV) $O_2H_3C_2Hg$ — anello benzenico con $HgC_2H_3O_2$ in alto, Cl, NH_2 in basso

Per completare lo studio delle azioni dell'acetato mercurico sulle aniline clorurate ho voluto vedere quale fosse il comportamento dell'acetato mercurico sopra la m-cloroanilina e stabilire quali analogie esistessero fra il composto così ottenuto e gli altri che provengono dall'azione dell'acetato mercurico sopra le aniline aventi la posizione meta occupata o da un radicale alcolico o da un radicale alogenico.

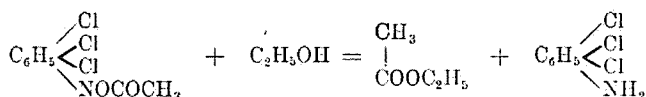
Allo scopo adunque di effettuare le mie ricerche ho fatto reagire l'acetato mercurico (I mol.) in soluzione acquosa, sopra la m.cloroanilina (I mol.) e dopo un leggero riscaldamento ho raccolto un voluminoso precipitato bianco semigelatinoso che all'analisi è risultato essere un composto trimercuriato.

É notevole il fatto che, per quanto abbia eseguito ripetute ricerche ed in differenti condizioni, non sono mai riuscito ad ottenere il composto monomercuriato, nè quello bimercuriato.

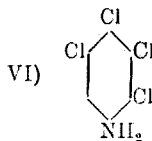
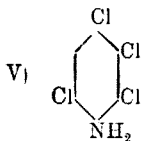
Ho però in corso altre ricerche che spero mi conducano al resultato desiderato.

Il composto trimercuriato sopra menzionato convenientemente purificato si presenta come una sostanza bianca fondente a 210° che ai dati analitici corrisponde alla formula bruta $C_{12}H_{12}O_6ClNHg_3$.

Per stabilire la formula di costituzione ho preparato l'acetilderivato che ho poi sospeso in acido acetico glaciale e sottoposto all'azione di una corrente di cloro, dopo aver aggiunto la quantità calcolata di cloruro di calcio sciolto in alcool, fino a scomparsa del precipitato formatosi. Il liquido limpido diluito con acqua e salato con cloruro di sodio lasciò depositare un composto giallastro, che cristallizzato dall'alcool dette luogo alla formazione di aghi fondenti a 89°, che analizzati risultarono essere una tetracloroanilina. Evidentemente l'alcool nel quale sciolsi il cloruro di calcio aveva trasformato l'acitelderivato nell'anilina corrispondente.

$$C_6H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\\NOCOCH_3\end{cases} + C_2H_5OH = \begin{matrix}CH_3\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\\NH_2\end{cases}$$

Questo risultato però non mi ha condotto a stabilire con sicurezza se si tratta della tetracloroanilina 1. 2. 3. 4. 6. (V) che fonde a 88° o dell'altra 1. 2. 3. 4. 5. (VI)

V) anello benzenico: Cl (in alto), Cl, Cl, Cl, NH_2 (in basso)

VI) anello benzenico: Cl (in alto), Cl, Cl, Cl, NH_2 (in basso)

che fonde a 90°, data la vicinanza dei due punti di fusione.

Per poter venire ad una conclusione soddisfacente, ho trasformata la tetracloroanilina ottenuta nell'acetilderivato corrispondente trattandola con cloruro di acetile in tubo chiuso e scaldando per 12 ore a 100° a 125°. Il prodotto ottenuto, cristallizzato dall'alcool, dette degli aghi che fondevano a 173-174°. Questo composto non poteva essere altro che la tetracloroacetanilide preparata da Beilstein e Kurbatow (6) aventi i quattro atomi di cloro nella posizione 2. 3. 4. 6 rispetto al gruppo NH_2.

Da ciò si vede che i tre atomi di cloro che sono andati a sostituire i tre gruppi $(HgC_2H_3O_2)'$ del composto da me preparato, sono entrati nelle posizioni 2. 4. 6 rispetto al gruppo amidico e ad esso adunque spetta la formula di struttura (VII).

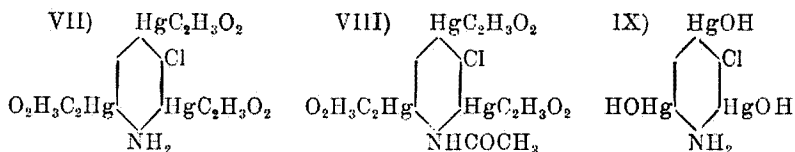
(6) Ann. Chem., 196. 236.

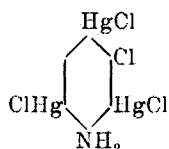
Di questo composto ha preparato, come ho già detto: 1) l'acetilderivato (VIII).

Sostanza bianca splendente che non fonde, ma si scompone a 240°: 2) l'Idrato (IX).

VII) $HgC_2H_3O_2$ / Cl / $O_2H_3C_2Hg$ / $HgC_2H_3O_2$ / NH_2

VIII) $HgC_2H_3O_2$ / Cl / $O_2H_3C_2Hg$ / $HgC_2H_3O_2$ / $NHCOCH_3$

IX) HgOH / Cl / HOHg / HgOH / NH_2

sostanze bianca che non fonde, ma si scompone a 225°: 3) il Cloruro

HgCl / Cl / ClHg / HgCl / NH_2

sostanza bianca che non fonde, ma si scompone a 205°.

Nella seguente tabella ho creduto utile riunire i derivati mercuriati delle aniline nelle quali la posizione meta è occupata o da un radicale alcolico o da un radicale alogenico:

CH_3 / NH_2 →

HgX / CH_3 / NH_2 — *L. Vecchiotti* (in soluzione acquosa).

HgX / CH_3 / XHg / NH_2 — *W. Schoeller* e *W. Scrauth* (in soluzione metilalcoolica). *L. Vecchiotti* (in soluzione acquosa).

XHg / CH_3 / HgX / NH_2 — *L. Vecchiotti* (in soluzione acquosa).

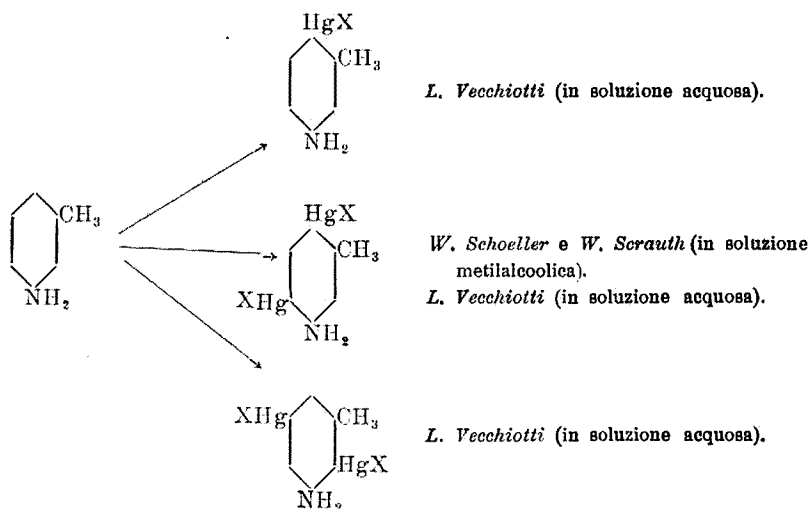
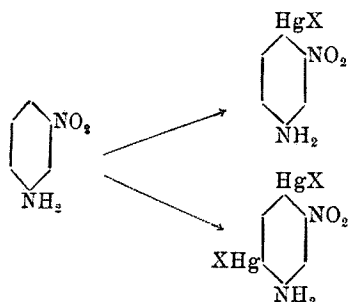
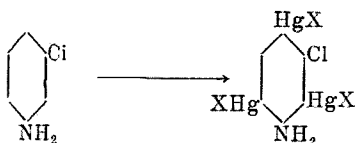
HgX
NO_2
NH_2

NO_2
NH_2

Jackson e *Peakes.*

HgX
NO_2
XHg
NH_2

HgX
Cl
XHg HgX
NH_2

Cl
NH_2

L. Vecchiotti.

Come si vede l'anilina che ha nel nucleo in posizione para il cloro, elemento eminentemente negativo, è quella che dà il minor numero di derivati mercuriati, ma in compenso delle altre produce un derivato trimercuriato.

PARTE SPERIMENTALE.

Acetato trimercurio-m-cloroanilina.

Gr. 32 di acetato mercurico (I mol.) vennero sciolti in 100 cc. di acqua distillata e a questi furono aggiunti gr. 13 di m-cloroanilina. Si formò subito una resina che separai filtrando il liquido, e dalla soluzione filtrata per leggero riscaldamento si depositò un abbondantissimo precipitato bianco semigelatinoso che raccolsi su di un filtro e lavai ripetutamente con acqua alla pompa. Allo scopo di purificarlo, non essendo riuscito ad ottenerlo cristallizzato da nessun solvente, lo sciolsi in acido acetico a caldo e dalla soluzione, filtrata e limpida, lo precipitai per aggiunta di acqua.

Dopo due o tre purificazioni effettuate nel modo suesposto, il composto assunse un aspetto bianco splendente, ed al microscopio risultò essere costituito da laminette fondenti a 210°.

L'acetato trimercurio-m-cloroanilina così ottenuto seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti valori:

trov. %: Hg 66,33 Cl 3,53

per $C_{12}H_{12}O_6ClNHg_3$ calc. : 66,55 3,93

Questo composto è pochissimo solubile in alcool a caldo, in cloroformio e in benzolo, è insolubile in etere e negli altri solventi organici, è solubile in acido acetico bollente e in ammoniaca.

Idrato di trimercurio-m-cloroanilina.

L'acetato trimercurio-m-cloroanilina, ben purificato, venne spappolato con una soluzione acquosa al 50 % di potassa caustica purissima e lasciata digerire per 24 ore in luogo freddo. Aggiunsi poi acqua distillata, filtrai e lavai per decantazione. Il composto di colore bianco sporco che si è formato non fonde, ma si decompone a 225°.

E' pochissimo solubile in alcool e in cloroformio, insolubile in etere, in benzolo e negli altri ordinari solventi organici, e seccato nel vuoto su acido solforico, diede all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 76,95 Cl 4,10

per $C_6H_6O_3NClHg_3$ calc. : 77,37 4,58

Cloruro di trimercurio-m-cloroanilina.

L'acetato di trimercurio-m-cloroanilina, ben purificato, venne spappolato con poco acido cloridrico concentrato.

Dopo aver lasciato digerire a freddo per circa ventiquattro ore si formò un precipitato granuloso bianco che si depositò sul fondo della capsula.

Aggiunsi poi acqua, filtrai e lavai per decantazione. Il composto che al microscopio risultò formato da piccoli mammelloni infusibili, si scompone a 205.

E' pochissimo solubile in benzolo, in alcool, in cloroformio, è insolubile in etere e negli altri solventi organici ordinari.

Seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 71,94 Cl 17,00

per $C_6H_3NCl_4Hg_3$ calc. : 72,20 17,08

Acetilderivato dell'acetato trimercurio-m-cloroanilina.

Alcuni grammi di acetato trimercurio-m-cloroanilina più volte purificato vennero trattati con poca anidride acetica (poco più della quantità calcolata) tanta da bagnarli completamente. Si osservò un leggero riscaldamento spontaneo. Si lasciò in riposo, in boccetta chiusa con tappo di sughero, per circa 24 ore e alla massa biancastra che si ottenne, si aggiunse a freddo dell'acqua e si separò il liquido decantandolo e lavando ugualmente per decantazione il precipitato che finalmente si raccolse su filtro.

Il composto così ottenuto è bianco splendeute e non fonde ma si scompone a 240°.

Esso è poco solubile in alcool anche a caldo, in etere, insolubile in cloroformio, in benzolo e negli altri ordinari solventi organici.

Seccato sul vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

		Hg	Cl
	trov. %:	63,27	3,52
per $C_{14}H_{14}O_7NClHg_3$	calc. :	63,59	3,76

AZIONE DEL CLORO SULL'ACETILDERIVATO.

Gr. 5,1896 dell'acetilderivato dell'acetato trimercurio-m-cloroanilina furono sciolti in eccesso di acido acetico glaciale e ad essi vennero aggiunti gr. 0,92 di cloruro di calcio sciolti in alcool. Si formò subito un precipitato pesante bianco, che presentava i caratteri del cloruro già descritto (non fonde, ma si scompone a 205°) che si trasformò sotto l'azione prolungata di una corrente di cloro, per dar luogo alla formazione di un liquido di colore giallognolo. Ho quindi filtrato e al liquido limpido ho aggiunto molta acqua distillata salando anche con cloruro di sodio, finchè ho ottenuto un precipitato bianco che ho raccolto filtrando il liquido alla pompa. Ho lavato il prodotto e l'ho cristallizzato dall'alcool. Ho così ottenuto degli aghetti minutissimi fondenti a 89°.

Seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i numeri seguenti:

		Cl
	trov. %:	61,39
per $C_6H_3NCl_4$	calc. :	61,47

Ma poichè questo composto fonde a 89°, cioè a una temperatura intermedia fra i punti di fusione delle due tetracloroaniline note 1, 2,

3, 4, 6 e 1, 2 3, 4, 5 come è stato precedentemente detto, così non ho potuto trarre delle conclusioni soddisfacenti nella sua costituzione, ed allora ho proceduto alla preparazione dell'acetilderivato della tetracloroanilina da me ottenuta per poterne osservare il punto di fusione.

PREPARAZIONE DELL'ACETILDERIVATO DELLA TETRACLOROANILINA.

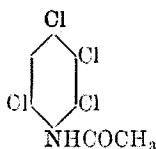
Alcuni grammi del tetracloroanilina che ho precedentemente ottenuto vennero introdotti in un tubo con un eccesso di cloruro di acetile e il tubo fu chiuso alla lampada. Scaldai da 100° a 125° (7) per dodici ore ed il composto così ottenuto fu cristallizzato dall'alcool dal quale si ottenne cristallizzato in aghi fondenti a 174°.

Seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i numeri seguenti:

trov. %: Cl 52,21

per $C_8H_5ONCl_4$ calc. : 52,01

Questo composto è la tetracloroacetanilide preparata da Beilstein e Kurbatow (8) a cui spetta la formula di costituzione;

Cl — Cl — Cl — Cl — $NHCOCH_3$

Alla Signorina Dott. Alessandra Sforza che mi ha aiutato nell'esecuzione di queste ricerche porgo i miei ringraziamenti.

Queste ricerche verranno continuate.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Dicembre 1925.

(7) Loc. cit. (8) Loc. cit.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

Il giorno 28 Febbraio nella grande Aula dell'Istituto di Chimica l'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata ha commemorato, per iniziativa della Sezione di Roma, il suo Vice Presidente prof. Alberto Peratoner.

Il Presidente prof. Parravano, presentò l'oratore prof. F. C. Palazzo, con le seguenti parole:

L'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata assolve oggi il suo debito di reverenza e di affetto verso la memoria di Alberto Peratoner, rievocandone il ricordo in questa assemblea, imponente per numero e qualità degli intervenuti. Ed io ringrazio tutti i presenti per la maggiore solennità che con il loro intervento essi conferiscono a questa cerimonia, oltremodo cara all'animo nostro di amici e colleghi affezionati e devoti dell'indimenticabile Scomparso.

Alberto Peratoner, fu uomo di viva intelligenza, di vasto sapere, di grande generosità e signorilità di spirito, e tutte queste qualità resero a noi particolarmente dolorosa la sua dipartita.

A farne rivivere la figura, nessuno poteva pensarsi meglio adatto dell'allievo prediletto e maggiore di Lui, il Prof. Palazzo, illustre direttore dell'Istituto Superiore Forestale e Agrario di Firenze.

Il Prof. Palazzo ha trascorso il periodo della sua formazione intellettuale nella più intima comunione di spirito col suo Maestro, e, nella consuetudine familiare di tutti i giorni, ha potuto apprezzare la elevatezza dell'animo di Lui.

Egli rievocherà Alberto Peratoner in tutta la pienezza della sua nobile figura, ed io lo ringrazio pertanto vivamente, a nome dell'Associazione e a nome mio personale, per avere aderito alla nostra preghiera ed essere venuto a rendere più solenne, con la sua calda parola, l'omaggio che oggi rendiamo alla memoria del suo Maestro.

Col ricordo, egli rinnoverà, è vero, il nostro dolore; ma, attraverso le parole che l'affetto saprà suggerirgli, noi rivedremo oggi l'amico scomparso e ne saremo a lui profondamente grati.

A Peratoner

ALBERTO PERATONER

NEI RICORDI DI UN SUO VECCHIO DISCEPOLO

« *Quando avrò chiuso gli occhi, per i miei resti mortali dovranno* « *farsi le minime spese possibili, e di nessuna appariscenza. Un carro* « *di terza o quarta classe, non fiori (e lo sappia l'Università in tempo),* « *non preti o monache, non discorsi funebri all'accompagno, ma neppure* « *qualsiasi commemorazione di qualunque genere, nè a voce nè a stampa,* « *nè privata nè ufficiale, di sodalizio o accademia.*

« *Se vi saranno fondi disponibili, desidero essere tumulato in un loculo (o fornetto), altrimenti nel campo comune* ».

Questo, Signori, il testamento lasciato da Alberto Peratoner, ed al quale tutti noi, qui convenuti per onorare la memoria di Lui, facciamo aperta infrazione. Ma il Suo esplicito divieto contrasta troppo coi sentimenti di quanti fummo discepoli, colleghi, estimatori di Lui, e tali sentimenti sono troppo profondi ed imperiosi per lasciarsi sopraffare dall'estrema modestia della Sua volontà, per non ribellarsi alla crudele esperienza del silenzio. No; una disciplina simile sarebbe troppo ferrea, sarebbe inumana, e noi siamo qui adunati, Signori, non soltanto per rendere alla memoria di Alberto Peratoner il reverente omaggio che essa merita, ma per dare austera espressione al nostro cordoglio, e per insegnare ai nostri giovani, con pubblico esempio, il rispetto che è dovuto ai maestri.

Mi sia dunque consentito di adempiere a quel còmpito, che debbo considerare ad un tempo come sacro dovere e triste privilegio; un privilegio, che non io certamente mi sono arrogato, ma che il benevolo consenso del Maestro e di vecchi scolari di Peratoner ha creduto di attribuirmi. Non io avrei dovuto commemorare il nostro caro scomparso, ma Emanuele Paternò. Egli avrebbe detto di Alberto Peratoner, del Suo allievo prediletto, assai più degnamente di quel ch'io non sappia, ed attingendo al lontano passato, con quella mirabile lucidità che gli anni non offuscano, avrebbe certo rievocato particolari di vero interesse storico; eppure, mi son dovuto arrendere, considerando, che anch'io po-

tevo forse mettere in rilievo qualche aspetto inedito dell'attività di Alberto Peratoner, o potevo almeno lumeggiarne qualche lato rimasto in ombra. D'altronde, se la commemorazione vuol ricordare l'opera scientifica non nei lavori soltanto, isolatamente presi, ma sopratutto per la fede che vi fu dedicata, per il seme che essa gittò, per le feconde attività che essa suscitava intorno a sè nel suo svolgimento, a questo, Signori, mi lusingo di poter forse bastare, frugando con amore nei ricordi della mia gioventù, giacchè io ebbi la singolare fortuna di essere scolaro ed assistente di Alberto Peratoner per quattordici anni consecutivi, in un periodo che, nella vita scientifica di Lui, fu, sotto molti rispetti, il più brillante ed il più felice.

* * *

Compiuti splendidamente i severi studi classici in Germania, nel ginnasio di Birkenfeld, che Lo rammenta sempre con orgoglio, Alberto Peratoner studiò chimica dapprima nell'Università di Catania, dove, ancora allievo, ebbe funzioni di assistente, e poscia in quella di Torino, dove conseguì la laurea, rimanendo ancora per breve tempo assistente di Fileti. Da Torino si trasferiva nel 1887 a Palermo, e fu a Palermo, alla grande scuola di Paternò, nella quotidiana, eminentemente istruttiva, collaborazione con Lui, che Alberto Peratoner si formò, acquistando rapidamente la preparazione necessaria per lavorare da sè e per spiccare il volo.

Divenuto professore in giovanissima età, a distanza di soli 6 anni dalla laurea, con una produzione scientifica che attestava felicissime attitudini critiche e sperimentali e lasciava presagire una carriera operosa e brillante, Alberto Peratoner portò nell'insegnamento l'entusiasmo della Sua giovinezza esuberante e nella ricerca scientifica un ardore senza pari. Quando io, studente al 3° anno di chimica, lo conobbi alla Università di Palermo, nel 1899, Egli vi era già da 5 anni, dopo avere insegnato a Catania, e l'esperienza didattica e la vita vissuta di laboratorio avevano evidentemente completato la Sua preparazione in modo meraviglioso. Una straordinaria limpidezza di pensiero caratterizzava le Sue lezioni, le quali richiamavano per ciò gran numero di studenti, e venivano ascoltate con la più viva attenzione. L'interesse degli allievi non era peraltro tenuto desto unicamente dal Suo modo di esporre chiaro ed elegante; le lezioni abbondavano di esperienze, e di esperienze, le le quali, scelte com'erano con felice criterio, e preparate con ogni scrupolosità, non fallivano nessuna volta al loro fine, e rendevano le lezioni stesse assai piacevoli ed il corso eminentemente dimostrativo.

Il preparatore addetto alle lezioni aveva però un còmpito arduo, e la sua pazienza era tutti i giorni messa a dura prova, poichè per l'esperienze di scuola *il professore* (*u mastru*, come il preparatore soleva sempre chiamarlo) non era disposto a transigere, ed aveva anzi tutti gli anni sempre nuove esigenze. Per ciò Egli amava ripetere a preparatori ed assistenti il noto motto di Giusto Liebig: « Il fondamento di ogni lavoro di chimica è una pazienza instancabile ed una tenacia senza limiti » ([1]). Era questa Sua notoria intransigenza che gli valeva specialmente presso i giovani preparatori, e presso i laureandi che aiutavano il disgraziato preparatore, la fama di rigoroso; ma gli altri assistenti, più avanti nella carriera, conoscevano bene che cosa era il rigore di Peratoner, e quale tesoro si nascondesse sotto la Sua apparente severità e sotto le Sue parole qualche volta aspre.

Per parte mia posso dire che feci presto a smascherare, dirò così, il rigore di Peratoner, senza giovarmi dell'esperienza degli assistenti più anziani, ed a leggere dietro la severa espressione del viso, più profondamente, nel cuore di Lui. Non che non amasse di vedere ben fatte le esperienze di scuola, anche per la notevole suggestione che esse eran chiamate ad esercitare sulla mente degli allievi; ma la Sua intransigenza a questo riguardo mirava ben più lontano; essa tendeva sopratutto a sviluppare nei giovani lo spirito d'osservazione e l'amore alla ricerca, l'uno e l'altro accoppiati alla più rigorosa onestà; essa mirava sopratutto all'educazione scientifica dei Suoi giovani. E questo Suo segreto, gelosamente celato sotto una fisonomia in apparenza dura, Egli intendeva che fosse scoperto dai Suoi stessi giovani. Fu questa, forse, la principale ragione per cui, mentre io mi sentii sin da principio potentemente attratto verso di Lui, come verso un grande maestro, Egli mi onorò a Sua volta, ben presto, di una particolare confidenza. Intuiva Egli che io avevo scoperto il Suo segreto, e non si confessava per questo vinto; ma, siciliano anch' io, come Lui, non facevo vista di nulla; pago della mia scoperta, non me ne gloriavo e non tradivo ad altri il segreto, e così, per questo semplice fatto, di essersi tacitamente e profondamente compresi, si svilupparono fra di noi saldi sentimenti amichevoli, di indulgente benevolenza da parte Sua, di devozione senza limiti da parte mia.

Per la verità, e perchè questi miei brevi cenni non appariscano troppo personali, debbo aggiungere del resto che, più o meno, tutti i collaboratori di Peratoner, fossero assistenti, preparatori, o giovani lau-

([1]) **Die Grundlage aller chemischen Arbeiten ist eine unermüdliche Geduld und eine Ausdaner ohne Grenzen.**

reandi, nutrivano per Lui sentimenti di affetto, i quali andavano molto al di là delle relazioni che passano di solito fra professore ed assistenti, e che venivano da Lui ricambiati in misura non meno fervida. Ciò basti a spiegare come, anche dal lato dell'attività sperimentale, il decennio dal 1899 al 1908 fosse il più brillante nella vita scientifica di Peratoner, poichè in quel periodo si strinsero difatti intorno a Lui dei giovani avidi di sapere e animati da grande ardore per la ricerca scientifica. E' superfluo dire quanto questo giovasse, sotto ogni riguardo, ai giovani stessi; ma la medesima circostanza valse per Lui, più che da stimolo — chè di stimoli Egli non aveva bisogno — da condizione eccezionalmente favorevole per svolgere le Sue spiccate attitudini di ricercatore con un magnifico gruppo di lavori.

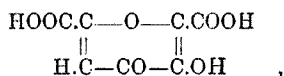
Se all'insegnamento, nell'aula ed in laboratorio, Egli dedicava tempo e cure che qualche volta sembravano anche eccessivi, le ricerche sperimentali di chimica organica non Lo attiravano ed assorbivano meno. Quel laboratorio di Palermo, in cui avevano insegnato, lavorato, e meditato i nostri sommi, Stanislao Cannizzaro ed Emanuele Paternò, esercitava sullo spirito sensibilissimo di Alberto Peratoner una viva, una potente suggestione; ed Egli intese che quella nobile tradizione di lavoro doveva continuarsi, che quella sacra fiaccola, accesa ed alimentata dai Suoi grandi predecessori, non doveva spegnersi nè illanguidirsi. E nelle ricerche Egli spese infatti tutto il tempo e l'energia che l'insegnamento Gli lasciava. Egli lavorava al Suo bancone, non meno assiduamente dell'ultimo preparatore, eseguendo a volte da sè stesso combustioni e determinazioni di azoto, e vigilava da vicino il lavoro degli assistenti, indirizzandolo e coordinandolo.

A quel periodo, dal 1899 al 1908, appartengono appunto i due più importanti gruppi di lavori di Peratoner, uno molto esteso, nel gruppo del γ-pirone, in parte pubblicato più tardi a Roma, e l'altro, di mole assai minore, ma molto interessante per i risultati, sulle condensazioni del diazo-metano e del diazo-etano con composti cianici, in derivati dell'osotriazolo.

In verità, le ricerche nel gruppo del γ-pirone datavano da alcuni anni, ed esse avevano già condotto Peratoner a risultati di notevole interesse; per una via diversa da quella battuta quasi simultaneamente da Claisen, Egli era pervenuto del pari alla sintesi dell'acido chelidonico, confermando con essa la struttura attribuita a tale acido da Lieben e Haitinger, e aveva resa d'altronde molto probabile per l'acido meconico la natura di acido ossi-chelidonico. Ma, a partire dal 1900, le ricerche nel gruppo del γ-pirone presero nel laboratorio di Palermo un più largo sviluppo. L'interesse che si annodava ai detti acidi come pro-

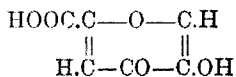
dotti dell'organismo vegetale si accresceva nel caso dell'acido meconico per il fatto che questo già era noto come capostipite di una numerosa serie di derivati, tutt'altro che chiariti nel loro contegno e nella loro costituzione. Pertanto, dopo che sulla struttura dell'acido chelidonico non poteva più cader dubbio, avuto riguardo alle sintesi testè cennate, il quesito sulla costituzione dell'acido meconico era stato studiato e chiaramente risolto per una via inversa, esaminando la scissione mediante alcali del suo etere trietilico, nella quale difatti, in luogo dell'acetone, che si formava nella scissione alcalina dell'acido chelidonico, venne identificato, accanto ad acido ossalico, l'etere etilico dell'acetolo.

Se con tale ricerca sull'etere trietil-meconico veniva sicuramente stabilita la struttura dell'acido meconico stesso come 3-ossi-γ-piron-2.6-dicarbonico:

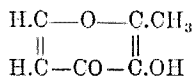
```
HOOC.C—O—C.COOH
     ||     ||
   H.C—CO—C.OH    ,
```

incerta rimaneva tuttavia la struttura degli acidi meconico e piromeconico, giacchè l'alcool acetolico, che nella loro scissione alcalina avrebbe dovuto testimoniare la posizione 3 dell'ossidrile, non si riusciva, non che a dosarsi quantitativamente, neppure a caratterizzarsi in modo sicuro. L'incertezza, in cui lasciava il risultato della scissione alcalina degli acidi liberi, si sarebbe potuto eliminare, come nel caso già studiato dell'etere trietil-meconico, applicando la scissione alcalina agli eteri etilici, i quali avrebbero dovuto fornire allora il già noto etere etilico dell'acetolo; epperò, diverse vie si tentarono simultaneamente per giungere all'etere dell'acido piromeconico.

Per via indiretta vi perveniva nel 1902, con apposita ricerca, Oliveri-Tortorici; ma la laboriosa preparazione dell'etere etil-comenico, la quale forniva oltre tutto rendimenti esigui, consigliò a riprendere i tentativi di eterificazione diretta, e la questione venne indi a poco felicemente risolta con l'impiego del diazo-metano e del diazo-etano. Pertanto, con la facile preparazione degli eteri, consentita da tali reattivi, la scissione alcalina, studiata con profitto nel caso dell'etere trietil-meconico, poteva venire estesa con egual successo allo studio dell'acido piromeconico, dell'acido comenico, e di un derivato ossidrilato di questo, l'acido ossi-comenico di Reibstein. E così veniva dunque chiarita in modo inoppugnabile la costituzione di questi derivati dell'acido meconico, e definitivamente confutata l'arbitraria struttura attribuita in quell'epoca all'acido meconico stesso da alcuni autori inglesi.

Soltanto per l'acido comenico poteva ancora rimanere adito al dubbio se il carbossile occupasse nel nucleo il posto 2 anzichè il posto 6, e per decidere simile punto, sul quale nulla poteva evidentemente dire lo studio della scissione alcalina, Peratoner e Palazzo ricorsero con profitto a misure comparative di conducibilità elettrica. Tali misure, eseguite parallelamente sull'acido comanico e sull'acido comenico, mostrarono in modo netto che fra le costanti di affinità di questi due acidi corre un rapporto del tutto analogo a quello che intercede fra le costanti stesse dell'acido benzoico e dell'acido *para*-ossibenzoico; epperò, le dette misure, additando in maniera non dubbia la posizione *para* del carbossile all'ossidrile, recavano la prova definitiva che l'acido comenico ha la struttura di acido 3-ossi-γ-piron-6-carbonico:

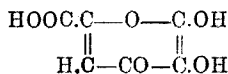
```
HOOC.C—O—C.H
     ||    ||
   H.C—CO—C.OH
```

In tale struttura anche la sua genesi dall'acido meconico, per eliminazione del carbossile in posizione *orto* all'ossidrile, veniva a trovare una notevole corrispondenza nell'analoga genesi dell'acido *para*-ossibenzoico da un acido aromatico che è sotto certi rispetti molto affine all'acido meconico, e cioè, dall'acido 4-ossi-iso-ftalico.

Il medesimo procedimento analitico, che aveva dato così buoni risultati per gli acidi meconico, comenico, ossicomenico, e piromeconico, venne infine applicato anche al *maltolo,* la nota sostanza di natura fenolica isolata da Brand dai prodotti volatili che si formano nella torrefazione del malto, e per la quale era stata sospettata da Kiliani e Bazlen la natura di acido metil-piromeconico. Tale natura risultò infatti confermata, ma, con l'applicazione del procedimento anzidetto, Peratoner e Tamburello dimostrarono che l'ossidrile fenolico occupa nel maltolo il medesimo posto 3 che nell'acido piromeconico, mentre, in base ad altre considerazioni, gli Autori poterono altresì stabilire per il gruppo metilico il posto 2, secondo la formula:

```
H.C—O—C.CH3
 ||    ||
H.C—CO—C.OH
```

Il maltolo adoperato per tali esperienze non proveniva peraltro dal malto, ma era stato estratto da Peratoner e Tamburello dalla corteccia di larice, essendo risultata da una loro precedente ricerca l'identità del

maltolo di Brand con il cosiddetto acido laricico ottenuto già nel 1861 da Stenhouse dalla corteccia di larice; ed io ricordo bene con quale vivo interesse si seguivano in laboratorio le lunghe estrazioni della corteccia di larice e la laboriosa depurazione del prodotto, che doveva infine venire identificato col maltolo.

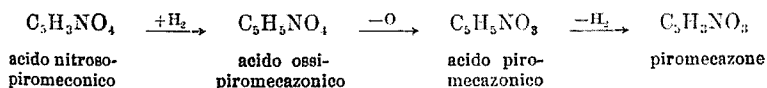
La struttura di acido 2-3-diossi-γ-piron-6-carbonico, dimostrata da Peratoner e Castellana per l'acido ossi-comenico di Reibstein:

```
HOOC.C—O—C.OH
     ||     ||
   H.C—CO—C.OH
```

doveva mostrarsi di particolare interesse nello studio di alcuni composti azotati del gruppo dell'acido meconico, studio che veniva affrontato in quello stesso tempo per stabilire la costituzione ancora oscura di alcuni derivati ottenuti già da Ost nel 1879. Ma simile studio, che all'inizio sembrava riguardare unicamente la struttura di tali derivati, dovette man mano allargarsi anche ad altri prodotti e ad altre reazioni, per il che, insensibilmente, esso venne a prendere uno sviluppo quasi insospettato, dando luogo ad una nuova estesa serie di ricerche, le quali nei loro risultati si rischiarano e si integrano a vicenda.

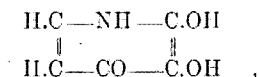
Non è facile riassumere brevemente tali ricerche, che richiesero anni di assiduo e paziente lavoro; nell'esteso ed intricato argomento, in cui numerose ricerche di Ost avevano accumulato un vasto materiale, l'acume critico di Peratoner e le esperienze da Lui impostate ed eseguite con mano felice portarono luce meridiana, risolvendo in modo definitivo il quesito iniziale sulla struttura di alcuni derivati azotati, e portando interessanti contributi alle non poche questioni teoriche che ad essi si annodavano, e in modo particolare alla genesi di un N-ossipiridone dall'acido nitroso-piromeconico ed alla struttura cheto-metilenica dell'acido piromeconico e dell'acido comenico.

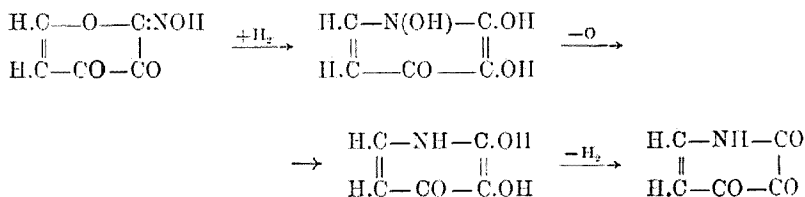
Questo nuovo gruppo di lavori, che Peratoner riuniva alquanto più tardi in un gioiello di monografia, è principalmente imperniato da un canto sulla struttura precedentemente stabilita per l'acido ossicomenico, dall'altro su quella dell'acido nitroso-piromeconico, quale isonitroso-derivato, struttura già dimostrata da Peratoner alcuni anni prima.

La serie di trasformazioni, osservate già da Ost, del cosiddetto « acido nitroso-dipiromeconico » in « acido ossi-piromecazonico » e di questo in « acido piromecazonico » ed in « piromecazone »:

$C_5H_3NO_4$	$\xrightarrow{+H_2}$	$C_5H_5NO_4$	$\xrightarrow{-O}$	$C_5H_5NO_3$	$\xrightarrow{-H_2}$	$C_5H_3NO_3$
acido nitroso-piromeconico		**acido ossi-piromecazonico**		acido piro-mecazonico		piromecazone

rimaneva infatti abbastanza oscura, finchè sulla costituzione dell'acido piromecazonico non fosse nota qualche cosa di più che la semplice natura di ossipiridina. Tale natura poteva, è vero, dedursi dal fatto che esso ottenevasi per eliminazione di anidride carbonica da un acido ossipiridin-carbonico, qual'era da ritenersi l'acido ossi-comenammico di Reibstein (« acido piromecazonico carbossilato » di Ost), ma la struttura di tale acido rimaneva indeterminata finchè non fosse chiarita quella dell'acido ossicomenico di partenza. E così, malgrado Ost avesse in sostanza scoperto un nuovo modo di passare da un composto del pirone a derivati piridonici, indipendentemente dall'azione dell'ammoniaca, e cioè, a partire dal suo « acido nitroso-dipiromeconico », la nuova reazione si presentava tutt'altro che chiara, finchè rimaneva sconosciuta la struttura di questo derivato, che è il punto di partenza nella serie anzidetta di trasformazioni.

Prendendo di base per tali trasformazioni la struttura di isonitroso-composto dimostrata da Peratoner per l'acido nitroso-piromeconico, e ricordando che l'acido piromecazonico di Ost va interpretato come α-β-diossi-γ-piridone:

```
H.C—NH—C.OH
 ‖       ‖
H.C—CO—C.OH   ,
```

le relazioni espresse dianzi con le formule grezze vengono dunque chiarite di colpo, e possono senz'altro rappresentarsi con le seguenti formule di struttura:

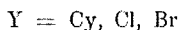
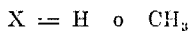
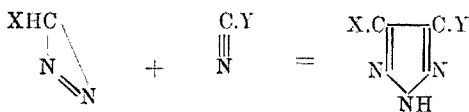
```
H.C—O—C:NOH    +H2     H.C—N(OH)—C.OH    —O
 ‖      |     ——→       ‖          ‖     ——→
H.C—CO—CO              H.C———CO———C.OH

          H.C—NH—C.OH    —H2    H.C—NH—CO
   ——→     ‖      ‖     ——→     ‖      |
          H.C—CO—C.OH           H.C—CO—CO
```

Appare anche evidente, come la struttura che Stokes e v. Pechmann avevan ritenuto di poter attribuire all'acido piromecazonico, fondandosi soltanto su considerazioni di analogia, quella di un ossi-idrochinone della piridina, è senz'altro da escludersi, dato che allo stesso prodotto si perviene altresì dall'acido ossi-comenammico, che, per l'an-

zidetta struttura dell'acido ossi-comenico, è indubbiamente 2-3-diossi-γ-piridon-6-carbonico.

Mentre erano ancora in corso le laboriose ricerche sui derivati azotati dell'acido piromeconico, la familiarità acquistata in laboratorio col diazo-metano e col diazo-etano invogliava a sperimentare questi preziosi reattivi secondo indirizzi diversi, ora come mezzi diagnostici di struttura nell'eterificazione di sostanze ritenute tautomere, ora per reazioni di condensazione con sostanze contenenti legami multipli. Così, Azzarello riusciva a condensare il diazo-metano col benzal-acetone in un chetone pirazolinico, e con l'etilene in pirazolina; Peratoner e Azzarello, eterificando il γ-piridone, ottenevano miscugli dell'etere all'ossigeno con l'etere all'azoto; Palazzo e Carapelle, sperimentando l'acido cianico libero col diazo-metano e col diazo-etano, ne ottenevano unicamente, cioè, quantitativamente, isocianati.

L'analogia, più volte rilevata, nei gruppi atomici con legame triplo, fra carbonio e carbonio —C≡C— e fra carbonio e azoto —C≡N, indusse ulteriormente Peratoner a sperimentare l'azione dei diazo-idrocarburi sul dicianogeno, ed in essa Peratoner e Azzarello trovarono un procedimento di carattere generale per la sintesi di derivati dell'osotriazolo:

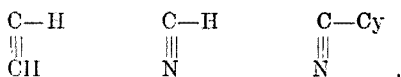
XHC(N=N) + C.Y≡N = X.C=C.Y / N–NH–N (anello osotriazolico)

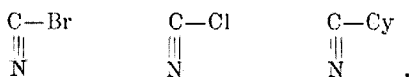
$$X = H \quad o \quad CH_3$$
$$Y = Cy, Cl, Br$$

Eminentemente caratteristico è il quadro di tali reazioni; esse avvengono con estrema energia, anche a venti o trenta gradi sotto zero, e si possono mitigare, così da rendersi praticabili, soltanto operando con soluzioni eteree molto diluite. A meno poi di non prendere speciali precauzioni, il composto triazolico viene subito eterificato nel suo idrogeno immidico, mentre l'unico mezzo per ottenere i prodotti contenenti ancora tale idrogeno è quello di ridurre molto la quantità di diazo-composto, adoperando soluzioni eteree fredde, estremamente diluite (circa 1 ‰) e versandovi, d'un solo colpo, grande eccesso di soluzione eterea concentrata di cianogeno, anch'essa raffreddata.

Meno energiche al confronto di quella col dicianogeno si rivelarono le reazioni dei composti alogenati del cianogeno, studiate da Tamburello

e Milazzo, nelle quali la vivacità decresceva col crescere del peso atomico dell'alogeno; e nulla, dal lato di simile condensazione, era la reazione dell'acido cianidrico, che non forniva affatto composti triazolici. Ma a quest'ultimo riguardo, poichè trattasi di reazione non del tutto semplice, che destò simultaneamente in entrambi noi un vivo interesse, non so resistere alla tentazione di illustrarla, sia pure brevissimamente, associata com'è ora, nei miei ricordi, alla tragica fine di Peratoner con l'acido prussico.

A vero dire, in quella ricerca sperimentale, che ci diede molto filo da torcere, la nostra collaborazione non avrebbe potuto essere nè più giustificata sotto l'aspetto teorico, essendo per noi l'argomento oggetto di continue discussioni, nè più stretta ed armonica nell'esecuzione materiale delle esperienze, che richiese particolari apparecchi e fini accorgimenti. Per le nostre precedenti ricerche, ciascuno di noi portava nella progettata esperienza con l'acido prussico un suo proprio punto di vista. Il vecchio quesito sulla struttura da attribuirsi all'acido prussico, se quella cianica normale, di formo-nitrile, o l'altra isocianidrica, con carbonio bivalente, avrebbe potuto ricevere una soluzione definitiva o dal risultato dell'eterificazione, o dalla condensazione, o meno, dell'acido prussico in osotriazolo. O che si considerasse il formo-nitrile come termine intermedio fra l'acetilene discretamente attivo (¹) ed il cianogeno estremamente vivace:

$$\begin{array}{lll} C-H & C-H & C-Cy \\ \ \ \vert\vert\vert & \ \ \vert\vert\vert & \ \ \vert\vert\vert \\ CH & N & N \end{array},$$

o che si avesse invece riguardo alla serie:

$$\begin{array}{lll} C-Br & C-Cl & C-Cy \\ \ \ \vert\vert\vert & \ \ \vert\vert\vert & \ \ \vert\vert\vert \\ N & N & N \end{array},$$

nella quale la vivacità della reazione sintetica col diazo-metano cresce col diminuire del peso dell'atomo o del radicale unito al gruppo cianico normale, doveva ugualmente prevedersi per il formo-nitrile una reazione analoga, di condensazione in osotriazolo. D'altra parte, anche per le precedenti esperienze di Palazzo e Carapelle, nelle quali dall'a-

(¹) Benchè lentamente, l'acetilene si condensa col diazo-metano in pirazolo.

cido cianico ottenevansi soltanto isocianati, la struttura isocianidrica dell'acido prussico faceva naturalmente prevedere l'eterificazione in metil-carbilammina.

Il risultato della reazione da noi studiata non fu in realtà così semplice come quello indicato da v. Pechmann con le testuali parole:

« L'acido cianidrico fornisce acetonitrile, ciò che parla per la formula nitrilica dell'acido prussico libero » ! Comunque avessimo variato le condizioni d'esperienza, adoperando l'acido prussico puro e secco, ora allo stato liquido, ora allo stato di vapore, e diazo-metano anch'esso anidro, ora in soluzione eterea, ora gassoso, ottenemmo sempre miscugli di acetonitrile e di metil-carbilammina, con prevalenza di quest'ultima, mentre non potemmo in alcun caso mai constatare formazione di osotriazolo.

Tali risultati ci obbligarono pertanto ad una lunga discussione sul soggetto della tautomeria, che credemmo tuttavia di poter concludere negando all'acido prussico la natura di miscela alletotropa, e interpretando la formazione di acetonitrile come fatto secondario, dovuto, cioè, a parziale isomerizzazione della metilcarbilammina. L'esattezza di tale interpretazione ricevette per altro una conferma dalle ulteriori eterificazioni da me studiate su altri derivati cianici, nelle quali, come già nel caso dell'acido cianico, non si ottennero mai simultaneamente eteri isomeri. Quindi, quella formazione, in apparenza simultanea, di metilcarbilammina e di acetonitrile, che sembrerebbe a prima vista rivelare nell'acido prussico l'equilibrio di due forme isomere, la formo-nitrilica e l'iso-cianidrica, rimarrebbe in tutte le reazioni d'eterificazione col diazometano un fatto, se non addirittura unico, per lo meno assai raro, che, nel caso particolare, si può più ragionevolmente mettere in rapporto con la facile trasformabilità delle carbilammine in nitrili.

Ma ciò che non appare nel suo vero grado dalla nostra pubblicazione, necessariamente sobria, si è tutto l'insieme di difficoltà che incontrammo nel corso della ricerca, e che misero alla prova la nostra tenacia, dal laborioso frazionamento del prodotto di reazione, durante il quale non potemmo sottrarci ai fastidiosi sintomi di disgusto e di malessere dovuti all'inalazione dei vapori di carbilammina, alle formidabili esplosioni nella preparazione del diazometano gassoso. Allorchè in una delle prime prove preliminari ci si presentarono tali difficoltà, ricordo benissimo la scena muta, o quasi muta, che si svolse rapidamente fra di noi, subito dopo un'esplosione che aveva polverizzato il nostro apparecchino per diazo-metano gassoso e ridotto in frantumi i vetri della cappa: ci fissammo per un istante negli occhi, poi, tutti e due, con un medesimo atteggiamento, fra il serio ed il faceto, comin-

ciammo: «il fondamento di ogni lavoro di chimica è una pazienza instancabile.....» e, si capisce, da quel momento la continuazione delle esperienze fu tacitamente e irrevocabilmente decisa.

* * *

Queste, Signori, in rapida sintesi, le ricerche sperimentali a cui Alberto Peratoner dedicò nel laboratorio di Palermo tanta parte della Sua capacità di lavoro, e che, se attestano un'attività indubbiamente feconda, non costituiscono ancora da sè sole tutta quella che è stata propriamente l'opera di Lui. Ed il mio brevissimo riassunto sarebbe davvero troppo scialbo se dovesse limitarsi a darvi un'idea — assai incompleta del resto — dei lavori sperimentali eseguiti da Alberto Peratoner, quale Voi potreste semplicemente acquistare con la lettura delle Sue pubblicazioni. Ma io Vi debbo qualche cosa di più, qualche cosa che Voi non ritrovereste certo nella lettura, la più attenta possibile, di tali pubblicazioni; io, che ebbi la fortuna di vivere quelle ricerche, debbo ora vivificare lo smorto quadro che Vi ho dato, testimoniandovi quello che fu, veramente, caratteristico attributo dell'animo e dell'attività di Alberto Peratoner, e l'attributo più bello e felice; intendo dire, la vivida fiamma dell'entusiasmo, che Egli sempre portò nel Suo lavoro, e che seppe mirabilmente infondere a tutti i Suoi allievi, quella intensa fede che eleva il lavoro alla dignità di opera, e che, quand'anche non lasci traccia negli scritti, sopravvive indelebile nel ricordo degli allievi.

Ciò che, Signori, sopratutto caratterizzava l'attività di Peratoner, e la Sua stretta collaborazione con gli allievi, era appunto l'atmosfera di entusiasmo e di cordialità in cui essa si svolgeva, fatto questo simpaticamente noto nell'Ateneo palermitano, e che, non occorre dirlo, costituiva un fattore di più per il successo delle ricerche. Non eravamo, assistenti e professore, come in altri laboratorii avveniva, e purtroppo avviene, chiusi nelle nostre stanze di lavoro come in tanti compartimenti-stagno, a lavorare su di un certo argomento, del tutto ignari di ciò che avveniva nella stanza del vicino: tutt'al contrario, ognuno di noi sapeva benissimo ciò che l'altro faceva, e, da qualunque parte venisse un risultato, esso era accolto da tutti col medesimo giubilo di un risultato proprio.

Alberto Peratoner aveva dunque radicato in noi tale amore per la ricerca scientifica in sè stessa, e come fine a sè medesima, che in essa portavamo già, pur giovanissimi, un superiore spirito di disinteresse

personale, tanto vero che non rare volte i dati di lavori già completi rimanevano dimenticati in cassetto, e dovevan passare dei mesi prima che ci si decidesse a *valorizzarli* sotto la veste di « *note* » nella Gazzetta chimica o sui Rendiconti dei Lincei. Ci voleva che da Roma tuonasse Paternò: « cosa fate costaggiù ? dormite ? », e Peratoner allora a calmarlo, che si lavorava, e intensamente, e le ricerche si pubblicavano. La verità era che, per merito del Maestro, esulava dalla nostra attività scientifica qualsiasi spirito mercantile, e le ricerche stesse, a somiglianza quasi di un romanzo d'intreccio, che si legge avidamente per arrivare alla soluzione, c'interessavano durante il loro più o meno laborioso ciclo di sviluppo, mentre, una volta condotte a termine, la redazione della *nota* appariva già pallida cosa in confronto con le emozioni del lavoro sperimentale, e si preferiva, e ci si dava di nuovo in braccio alle seduzioni della ricerca, anche se queste fossero le lusinghe di Circe.

Per temperamenti un po' avventurosi e romantici, quali più o meno si era tutti noi in questo senso, la vita di laboratorio, così come si svolgeva a Palermo, in quella calda atmosfera di giovinezza, che non posso non rievocare senza profonda nostalgia, aveva le più grandi attrattive, e bastava a renderci completamente felici. Noi felici, e non meno di noi Peratoner, il quale, altamente stimato e benvoluto dagli allievi e dai colleghi tutti, sapeva di avere in laboratorio una vera adorazione. In quel periodo si può proprio affermare che Egli sia stato pienamente felice. Allorchè studiavamo la reazione dell'acido prussico col diazo-metano, allorchè, scherzosamente, dicevamo di « rivedere le bucce a von Pechmann », a chi mai sarebbe venuto in mente che Egli avrebbe un giorno, fosse pure lontano, sperimentato su di sè stesso la tremenda azione tossica di quella sostanza ?! La vita Gli appariva allora quanto mai lieta, e piena di più ridenti promesse, tanto più felici quanto meno concrete. Erano in Lui tante piccole felicità, quasi direi elementari, e ciascuna di esse, per sè sola, era forse comparabile con la felicità di quei ragazzi, così finemente descritti da Stevenson, felici per il solo fatto di portare, ben nascosta sotto l'abbottonato cappotto, una puzzolenta lanterna ad occhio di bue; ma quegli elementi di felicità, attinti solo all'ambiente intimo del laboratorio e della casa, alle due famiglie, si assommavano in una gioia serena della vita, e questa non era offuscata che di tanto in tanto da qualche passeggero disturbo fisico.

Le forti nevralgie allo sciatico, che di quando in quando assalivano Peratoner, Gli cagionavano grandi sofferenze, e Lo lasciavano alla fine stremato di forze ; tuttavia, Egli riacquistava ben presto il consueto

vigore, e ritornava fra noi al Suo lavoro, gaio e sorridente come prima, e quasi più giovanile, chè tale ci appariva nel penoso ricordo dei giorni grigi. Benchè non si nutrisse allora alcuna grave apprensione per la Sua salute, pure il Suo ritorno fra noi fugava subito il nostro lieve incubo, e la vita di laboratorio ritornava subito più intensa e chiassosa di prima, ravvivata dalla presenza di Lui come da un misterioso e potente catalizzatore.

Queste brevi, e del resto non frequenti, parentesi non lasciavano dunque alcuna apprezzabile traccia nè sulla salute di Lui, che sembrava quasi rifiorire, nè sulla produzione del laboratorio, il quale, con un'attività più intensa del solito, riguadagnava ben presto il tempo perduto. Quelle brevi pause, a giudicare da ciò che le seguiva, non si sarebbero davvero attribuite a malattia; sembrava piuttosto che il Professore ritornasse da un lontano viaggio, con idee nuove, e con nuovi propositi che aggiungevano naturalmente nuovi stimoli all'attività del laboratorio.

E così, benchè tutti gli anni Egli fosse visitato da qualche disturbo — la sciatica nella stagione invernale umida, l'atonìa dello stomaco nell'estate torrida di Palermo — pure il decennio dal 1899 al 1908 costituì per Peratoner il periodo forse più lieto della Sua vita, e indubbiamente il periodo aureo dal punto di vista della Sua attività scientifica come insegnante, come ricercatore, come formatore di allievi.

* * *

Nel 1909, cedendo all'insistente invito rivoltogli dalla Facoltà di scienze e dalla Scuola di farmacia dell'Università di Roma, Alberto Peratoner lasciava l'Ateneo palermitano, dove aveva fatto scuola, nel senso più vasto della parola, per ben tre lustri, e si trasferiva qui in Roma alla Cattedra di Chimica farmaceutica. La Sua partenza fu per i colleghi e per gli allievi tutti di Palermo un distacco doloroso, e l'imponente manifestazione fatta a Peratoner in quella circostanza diede la misura di ciò che erano stati quindici anni di attività spesi a profitto della scuola e della scienza, e quali saldi vincoli di amicizia, di gratitudine, di riconoscenza essi avevano creato dentro e fuori la scuola. Mi congedai anch'io da Lui con estrema commozione, ma il nostro saluto fu un « arrivederci », ch'era una solenne promessa, e difatti non passò un anno che Lo seguii a Roma per riprendere quella collaborazione che era ormai divenuta per me una sì cara consuetudine.

I primi anni della Sua vita romana furono anch'essi pieni di quella attività che aveva caratterizzato la Sua vita a Palermo. Ma di tale atti-

vità una notevole parte fu spesa per l'insegnamento, al quale infatti Egli dedicò sin da principio le Sue maggiori cure. Non che a Lui occorresse improvvisare una preparazione per la nuova materia; il Suo trasferimento a Roma non costituiva davvero uno dei tanti passaggi da una cattedra ad un'altra di materia affine, fatti, com'era costume, con la maggiore facilità, senza punto guardare alla specifica competenza del professore trasferito: Alberto Peratoner aveva un'eccellente preparazione in materia di farmacologia, che si era andata formando per una Sua spiccatissima antica tendenza verso quell'ordine di studii, e l'Università romana con la chiamata di Lui non avrebbe potuto meglio provvedere ad un insegnamento davvero superiore di chimica farmaceutica; ma Egli, per la grandissima coscienziosità che poneva in ogni Sua cosa, si dedicò con intelletto d'amore allo studio della nuova materia. e ciò non potè che accrescere efficacia alle Sue lezioni, nelle quali anche noi, vecchi assistenti, non sapevamo se ammirare di più il chimico organico o il farmacologo, il teorico puro o l'analista e lo sperimentatore provetto. E in tutte poi, pur nella consueta sobrietà di forma, quella forza di persuasione, quella freschezza giovanile che faceva veramente della Sua lezione qualche cosa di palpitante, e tanto più proficua quanto più viva.

Purtroppo, le Sue condizioni di salute non Gli consentirono di riprendere seriamente il lavoro sperimentale. Dopo i primi due anni, spesi a completare le ricerche sui derivati azotati dell'ossi-pirone, e sulla sintesi dell'acido piromeconico dal pirone, e dopo l'impianto della casa di legno, la « Dendria », com'Egli volle battezzarla, che coronava una Sua antica quanto cara aspirazione, i disturbi di cui già soffriva a Palermo cominciarono a visitarlo con maggiore frequenza, stremando più di prima le Sue forze, cosicchè, per consiglio dei medici, Egli doveva, Suo malgrado, arrendersi ad una vita meno attiva. In quelle mutate condizioni la Sua modesta « Dendria » Gli fu appunto di grande conforto; *parva, sed apta mihi,* diceva sovente di essa, ed era veramente adatta per Lui, perchè, se era piccola, e conforme in ciò alle Sue modeste aspirazioni, era tuttavia a venti passi dal Suo laboratorio, e dentro di essa c'erano due bravi figliuoli, e c'era un angelo di donna, la Sua fedelissima Ida, che L'assisteva amorosamente!

Ma benchè Egli non stesse più al Suo bancone se non per eseguire dei piccoli saggi, s'interessava nondimeno vivamente alle ricerche dei Suoi assistenti, che guidava sempre con eguale amore, ed a questo riguardo dovetti anzi notare in Lui un radicale cambiamento. Capii subito, che la bella epoca spensierata, dei lavori finiti e rifiniti, che si lasciavano a dormire nel cassetto, era ormai tramontata: non che io,

guasto di già dall'aria della capitale, mi fossi convertito a una concezione mercantile della vita, ma vedevo, sentivo intorno a me da parte Sua un'aspettazione insolita, e feci del mio meglio per appagarla. Manifestamente ormai, Egli desiderava avere almeno un allievo nell'istruzione superiore, dopo tanti, e tanto bravi, che se n'erano, per dir così, dispersi nelle scuole medie, nell'industria, nei laboratorii dello Stato. Così venne — affrettato dal Suo desiderio più che dal mio — anche il giorno in cui la mia assistenza doveva definitivamente cessare, e quel giorno potei ancora una volta, nel nostro congedo, valutare, tutta la profondità dei legami che ci univano, poichè, di slancio, ci abbracciammo e baciammo con tenerezza di padre e figlio.....

* * *

Negli anni che seguirono, ci vedemmo spesso, per lo più a Roma, ma negli ultimi tempi, purtroppo, Egli mi faceva di quando in quando delle confidenze che turbavano profondamente l'animo mio, e alle quali pur dovevo reagire, esercitando un enorme sforzo su di me stesso. Le condizioni della Sua salute venivano in realtà a peggiorare sempre più nel loro insieme; Egli aveva già perduto la vista a un occhio, e nuovi disturbi si aggiungevano a quelli del passato, dando a Lui stesso la sensazione, anche per lo stato di debolezza che seguiva ad ogni nuovo attacco, che il Suo organismo fosse irreparabilmente minato. Nell'aprile del 1923 così Egli scriveva ad un vecchio compagno di scuola in Germania:

« ..... *ti avrei ben volentieri risposto subito, ma è come una fatalità che, ad onta del mio buon volere, sono fortemente impedito. Ciò dipende in gran parte dalla mia infermità, che si va aggravando e per gli occhi, e per lo stato generale, che, insensibilmente, ma tuttavia in modo continuo, va sempre giù e mi rende difficile ogni occupazione; così che debbo supporre, che la* vis vitalis, *la quale è certamente diversa da uomo a uomo, non si può, malgrado tutte le cure, rialzare, ma consuma le sue riserve, senza che se ne formino delle nuove. È il ramo discendente della parabola sul quale ormai mi muovo, ed esso è tanto ripido da identificarsi quasi con una perpendicolare; ma, del resto, credo sia meglio non dissimularsi il vero stato, giacchè vi è una grande tranquillità a pensare così, e a prevedere come e in qual modo la nostra meteora, che corre fugacemente per la vita, dilegua infine all'orizzonte. Ciò non vuol punto dire che non si sia attaccati alla vita, ma attaccati al giusto grado, e non di più; io mi attacco più di tutto al passato, e perciò le tue*

lettere mi sono così particolarmente care, poichè mi ricordano quel passato ».

In questa lettera al Suo amico di adolescenza Egli apriva proprio tutto il Suo cuore, e le Sue parole non erano davvero delle vacue espressioni retoriche; esse rispondevano a una profonda convinzione, della quale dovevamo avere a breve distanza così tragica prova. Una simile fermezza d'animo — quale pochi avrebbero forse sospettata in Lui — Egli ebbe più volte a mostrare a me stesso, ragionando pacatamente di vita e di morte, e facendomi cenno dei Suoi interessi familiari; ed io dovevo allora con sottile arte sviare il discorso, perchè. se restavo altamente ammirato della Sua stoica tranquillità, pure, quella Sua frase, anche a me più volte ripetuta, « *attaccàti alla vita al giusto grado, e non di più* », mi riempiva l'animo di profonda tristezza. Per la lunga e affettuosissima consuetudine con Lui sapevo bene che la suggestione degli amici aveva presa nel Suo animo, sotto certi aspetti rimasto ingenuo e docile come quello di un ragazzo, ed io cercavo per ciò di esercitare su di Lui, con le risorse del mio affetto senza limiti, tutta la suggestione che potevo, suggestione alla quale Egli sembrava talora arrendersi; tuttavia. sapevo pure, che, fattosi un proposito, Egli avrebbe trovato la forza di mandarlo ad effetto, e per ciò, nel mio intimo, non era punto tranquillo, anche se Egli si mostrasse a volte arrendevole.

Prima che finisse il 1923, si verificò peraltro nelle Sue condizioni di salute un miglioramento assai notevole: le insopportabili nevralgie e gli altri minori disturbi Gli diedero tregua, ed Egli parve rifiorire ancora una volta; a 60 anni, veniva « la sesta giovinezza », com'Egli scherzosamente la definiva. Assetato com'era di vita, Alberto Peratoner non si appagò allora di rivivere il passato soltanto nel ricordo; Egli volle proprio tornare alla vita, cogliere quei giorni, e viverli più degnamente che fosse possibile, nel rinnovato ardore della ricerca scientifica, a somiglianza di un prode combattente, il quale preferisce mille volte morire in campo aperto, nel fragore della pugna, che languire più o meno ingloriosamente nelle corsie di un ospedale. E dedicò infatti tutte le Sue forze allo studio di un quesito che da tempo attirava già la Sua attenzione, senza che Gli fosse stato possibile affrontarlo. Ecco come Egli stesso si esprime a questo riguardo in una lettera del dicembre 1923 al Suo caro compagno di scuola:

« *. . . la mia ricerca scientifica verte ora sopra un tema assai interessante, ma anche estremamente difficile di chimica biologica; io sono, cioè, sulla via di scoprire in qual modo si formerebbe nell'organismo animale il pigmento del sangue; dico meglio, poichè tale pigmento,*

l'ematina, è sostanza molto complessa, che per demolizione è stata scissa in diversi spezzoni ben studiati, così credo di essere con le mie ricerche preliminari sulla via di conoscere in qual modo tali spezzoni possono formarsi nell'organismo con reazioni abbastanza semplici; trattasi, dunque, di una sintesi, per la quale dovrebbe anzitutto chiarirsi la formazione dei pezzi fondamentali. Cosa verrà fuori dalla ricerca non si può prevedere; probabilmente, essa s'incaglierà in difficoltà troppo gravi, e spesso io mi domando se non faccio forse soverchio affidamento nell'arte sperimentale, giacchè, senza dubbio, qui è questione di arte e di abilità personale. Di grave ostacolo è naturalmente lo stato dei miei occhi: poter vedere è tutt'altra cosa che osservare, e vedere nettamente, e a lungo, occorrerebbe. Così, finora, io ho lavorato con un assistente a fianco, ma questo è certamente penoso ».

Purtroppo, l'interessante ricerca non si potè condurre a termine: finchè il male diede tregua, Egli dedicò ad essa tutte le Sue forze, alimentando come meglio potè quella « favilla », per farne una « gran fiamma », e, nella febbre della ricerca, Egli appariva davvero ringiovanito, di corpo e di spirito; ma le trepidazioni degli intimi per l'evidente sforzo che Egli s'imponeva non erano purtroppo ingiustificate. Ad esso succedette infatti uno stato di estrema debolezza, che Gli impedì di dirigere la ricerca, e Lo consigliò a dedicare alla famiglia le Sue ultime cure.

Negli ultimi mesi del 1925 Egli maturava già il proposito di sistemare appunto le cose di famiglia in previsione di una prossima fine, e per tale Suo ultimo còmpito si può ben dire che Egli abbia speso tutte le estreme riserve di forza fisica, attingendole all'organismo già esausto in nome di un alto dovere morale, che gli faceva dimenticare, o sopportare con rassegnazione, sofferenze assai gravi. Ecco ancora com' Egli si esprime in una Sua lettera del 19 luglio 1925: « ... *ormai, presto o tardi, sarà la nostra volta, e certo, speriamo più tardi che sia possibile, giacchè, quando si ha famiglia, si può sempre essere utili. In tutto questo inverno, nel quale soffrivo in modo indicibile di dolori (nevralgie anche alla spina dorsale), ed ero di una debolezza estrema, ho talvolta desiderato che potesse venir presto la fine; tuttavia, il senso del dovere, e la coscienza di dover ancora espletare qualche cosa per i miei, mi ha nuovamente rialzato nel morale, e mi ha fatto sopportare più pacatamente ogni sofferenza. Non sono mancate naturalmente le cure, ma queste son tutte dei piccoli mezzi ausiliarii, mentre la causa fondamentale, che, cioè, l'organismo è già logoro e cadente, non si può eliminare. In questo, proprio, gli uomini sono diversi, e la materia di cui*

son fatti, può, è vero, esser la medesima, ma è tuttavia diversa, per lo meno dal lato della capacità a resistere .....».

E purtroppo, la capacità a resistere venne meno, ma non prima che Egli avesse sistemato in modo inappuntabile, minuzioso, tutto ciò che in laboratorio e in casa Gli rimaneva da sistemare prima del Suo definitivo congedo. I brani che ho riferito delle Sue lettere lumeggiano perfettamente il Suo stato d'animo, quale non l'aveva del resto dissimulato a me stesso negli ultimi tempi, e rendono conto del Suo ultimo atto, il quale, tragico che sia stato, non ebbe nulla d'impulsivo, ma derivò da una convinzione lentamente maturata, e da essa sola trasse la necessaria forza. I doveri verso la famiglia erano ormai compiuti, e scrupolosamente compiuti, e quanto alla vita in sè stessa si poteva bensì esservi attaccati, « ma attaccati al giusto grado, e non di più »....

* * *

Appresi la ferale notizia a Firenze, dai giornali del mattino, prima ancora che dal telegramma della famiglia, ed accorsi angosciatissimo, col cuore in tumulto. Oh ! se almeno quell'unica volta in vita sua Egli fosse stato meno preciso del consueto, se quella tremenda esperienza fosse almeno in parte fallita, avrei potuto ancora udire la Sua voce, avrei potuto raccogliere il Suo ultimo anelito.... Vana illusione ! tutto si era svolto inesorabilmente, secondo il *calcolato,* ed Egli giaceva ormai sopra una rozza tavola, muto, freddo, finito per sempre. La stanza da studio, che già prima, con Lui sofferente, avevo trovato tanto fredda e triste, mi appariva ora più che mai desolata, e bisognava proprio esser fatti di macigno per resistere allo squallore di quella stanza solitaria, nella quale Egli aveva voluto finire così, miseramente quasi. Oh ! la bella fronte spaziosa che dava al viso un aspetto sì geniale e sereno ! Era giunto, purtroppo, il momento di deporvi un bacio ! E non la sola fronte io baciai : io baciai ripetutamente quella destra, ormai irrigidita, che pur tante volte, e con tanta effusione, aveva serrata la mia, e caddi in ginocchio ai piedi di quell'Uomo, il quale mi appariva troppo grande perchè non mi prostrassi a Lui !

Per un momento, preso da indicibile senso di pietà filiale, mi domandai perchè Egli aveva voluto finire a quel modo, e, ricostruendo rapidamente quello che forse era stato il Suo dramma intimo, commiserai per un momento il Suo destino ; ma, d'un tratto, mi sovvenne alla memoria una pagina di Maeterlinck, che avevo altra volta meditato in giorni tristi. « Con che diritto — osserva acutamente quel pensatore —

vogliamo compendiare un'intera vita nel solo istante della morte? Perchè, nel giudicare la sorte di una creatura, non consideriamo mai altro che le lacrime, e giammai i sorrisi? Chi ha detto che si debba valutare la vita a mezzo della morte, e non piuttosto la morte a mezzo della vita? ».

Queste cose, di certo, Egli doveva aver valutato, e con il Suo estremo atto, e col grande stoicismo delle Sue ultime ore, Egli aveva anzi mostrato di accettare con serenità il Suo destino. Dopo una vita tanto fervida di affetti e feconda di lavoro, Alberto Peratoner volle trapassare inosservato, volle scomparire silenziosamente, ancor più modestamente di quanto aveva vissuto. Ma proprio quel Suo estremo atto Lo esalta, Signori, davanti ai nostri occhi, e desta, in noi che Lo amammo un vivo senso di amoroso orgoglio, che attenua l'amarezza del nostro stesso dolore.

Giovani, che in questi laboratorii venite per apprendere le scienze naturali, onorate la memoria di Alberto Peratoner! Egli fu un maestro di prim'ordine: Egli insegnò a numerose schiere di giovani, sparsi ora in tutta Italia, come si lavora scientificamente, e come scientificamente si pensa; sviluppò, in quanti ebbero la fortuna di essere Suoi collaboratori, l'amore per la verità, ed insegnò loro, con la potenza suggestiva dell'esempio, la fedeltà all'ideale scientifico, a cui Egli stesso, milite valoroso e disciplinato, dedicò fino all'ultimo le Sue migliori forze.

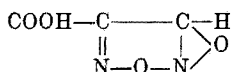
Giovani della nuova generazione, a cui sono confidati i destini della nuova Italia, se in queste aule venite non soltanto per apprendere delle formule, la cui importanza è sempre relativa, ma per formarvi una salda educazione scientifica e morale, rammentate che in una di esse ha insegnato un grande educatore, Alberto Peratoner: onorate la Sua memoria!

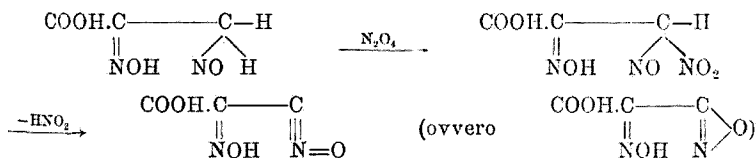
Roma, 28 febbraio 1926.

F. Carlo Palazzo.

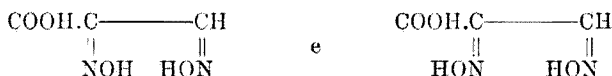
PONZIO G. e DE PAOLINI I. — Ricerche sulle diossime. - (XXIX).

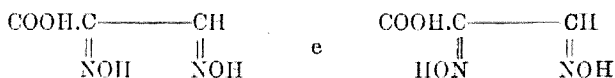
Per azione dell'acido solforico sul sale di bario dell'acido *furossandicarbonico* (perossido dell'acido gliossimdicarbonico) COOH $(C_2N_2O_2)$ COOH, Wieland, Semper e Gmelin [1], superando gravi difficoltà sperimentali, ottennero un composto COOH $(C_2N_2O_2H)$ al quale assegnarono la formola di struttura

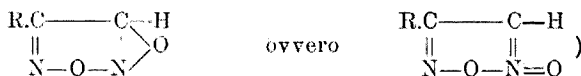
```
COOH—C———C—H
     ||   | >O
     N—O—N/
```

ed il nome di acido *furossanmonocarbonico*. Poichè quest'ultimo può anche essere considerato come il *perossido* della corrispondente diossima, abbiamo pensato che lo si potesse più facilmente preparare deidrogenando con tetrossido di azoto la forma α dell'acido gliossimcarbonico COOH.C(:NOH).C(:NOH).H, descritta da Söderbaum [2] sotto il nome di *acido diossiminopropionico primario*. Avendo l'esperienza confermato la nostra previsione, ed avendo già dimostrato in precedenti note [3] che ai *perossidi* $R(C_2N_2O_2H)$ di quelle forme delle gliossime R.C(:NOH).C(:NOH).H che noi distinguiamo col prefisso α, spetta la struttura R.C(:NOH).CNO di ossidi dei nitrili degli α-ossiminoacidi R.C(:NOH).COOH, riteniamo che l'acido *furossanmonocarbonico* dei sopra citati Autori abbia la costituzione COOH.C(:NOH).CNO di *ossido del nitrile dell'acido ossiminomalonico* e che esso risulti dalla forma α dell'acido gliossimcarbonico in modo analogo a quello col quale, per es., dalla forma α della fenilgliossima C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H si origina l'ossido del nitrile dell'acido fenilossiminoacetico C_6H_5.C(:NOH).CNO od ossido dell'ossima del cianuro di benzoile [4]:

```
COOH.C————C—H                 COOH.C————C—H
     ||   / \      N2O4            ||   / \
    NOH  NO  H    ———→            NOH  NO  NO2

       COOH.C———C                  COOH.C———C
-HNO2       ||  |||     (ovvero         ||   || >O)
———→       NOH  N=O                    NOH   N/
```

(1) Ann., 367, 52 (1909). (2) Ber., 25, 904 (1892). (3) Questa Gazzetta, Note XI 53, 379; XII, 53, 507; XVIII, 53, 824 (1923). (4) Questa Gazzetta, Nota XI, 53, 381 (1923).

Söderbaum (loc. cit.), ha inoltre descritto un *acido diossiminopropionico secondario,* il quale, fondendo più alto dell'*acido primario,* ed ottenendosi da questo per isomerizzazione mediante gli acidi, sta coll'*acido primario* nello stesso rapporto delle forme β delle nostre gliossime colle rispettive forme α, e dev'essere, secondo noi, considerato come *acido β-gliossimcarbonico.* Abbiamo per conseguenza creduto opportuno di far agire anche su di esso il tetrossido di azoto per stabilire se, come nei casi precedentemente studiati ([5]), le due forme di una medesima diossima avessero diverso comportamento verso il suddetto reattivo; e poichè l'acido β-gliossimcarbonico non reagisce affatto col tetrossido di azoto, riteniamo avvalorata la nostra opinione contraria alla teoria di Hantzsch e Werner sull'isomeria geometrica delle diossime, in base alla quale ai due acidi α e β-gliossimcarbonici Söderbaum (loc. cit.) assegnò le configurazioni:

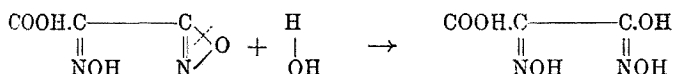
```
COOH.C———————CH             COOH.C———————CH
     ||       ||      e          ||        ||
    NOH      HON                HON       HON
```

cambiate poi da Hantzsch e Miolati ([6]) in queste altre:

```
COOH.C———————CH             COOH.C———————CH
     ||       ||      e          ||        ||
    NOH      NOH                HON       NOH
```

Lo scopo principale delle nostre ricerche, era tuttavia di stabilire se effettivamente i nitrilossidi R.C(:NOH).CNO manifestano, come ammettono Wieland, Semper e Gmelin (loc. cit.) e Wieland e Semper ([7]) (i quali li considerano come furossani

```
R.C————C—H                     R.C————C—H
 ||     \                       ||     ||
 ||      >O        ovvero       ||     ||      )
 N—O—N /                        N—O—N=O
```

proprietà additive verso l'acqua e possano dare origine alle idrossigliossime R.C(:NOH).C(:NOH).OH, con una reazione analoga a quella per la quale addizionano l'ammoniaca e l'anilina e si trasformano rispettivamente nelle forme α delle amino-e delle fenilaminogliossime R.C(:NOH).C(:NOH).NH_2 ed R.C(:NOH).C(:NOH).NHC_6H_5. ([8]). E se abbiamo voluto

([5]) Questa Gazzetta, Nota II, 52, I, 289; III, 52, II, 145 (1922); XI, 53, 379 (1923). ([6]) Zeit. Phys. Chim., 10, 26 (1892). ([7]) Ann., 358, 36 (1907). ([8]) Questa Gazzetta, Nota VI e VIII, 53, 25 e 305 (1923).

iniziare il nostro studio coll'ossido del nitrile dell'acido ossiminomalonico COOH.C(:NOH).CNO (acido furossanmonocarbonico, perossido dell'acido gliossimcarbonico) si è perchè Wieland, Semper e Gmelin (loc. cit.) hanno già descritto, sotto il nome di *acido isonitrosomalonidrossamico*, un composto, il quale, per la struttura assegnatagli COOH.C(:NOH). C(:NOH).OH, sarebbe appunto l'idrossigliossima che dovrebbe risultare per addizione di una molecola di acqua al nostro nitrilossido, secondo lo schema:

```
COOH.C————C\         H          COOH.C————C.OH
     ||    ||>O  +   |    →          ||     ||
    NOH    N/        OH             NOH    NOH
```

I risultati delle esperienze più avanti riferite, le quali per difficoltà di esecuzione e per necessità di coordinamento coi lavori in corso su altri *perossidi*, hanno richiesto un tempo superiore al previsto, ci permettono ora di asserire:

1) che l'ossido del nitrile dell'acido ossiminomalonico COOH. C(:NOH).CNO non possiede proprietà additive verso l'acqua, infatti cristallizza inalterato per raffreddamento della sua soluzione acquosa;

2) che per azione delle basi si trasforma in un composto il quale non è l'acido idrossigliossimcarbonico COOH.C(:NOH).C(:NOH).OH; infatti acidificando con acido solforico, la soluzione del nitrilossido nell'idrossido di sodio e trattando con bromo si ottiene dibromogliossima Br.C(:NOH).C(:NOH).Br, e come ci risulta da esperienze appositamente eseguite, nè la monoidrossigliossima H.C(:NOH).C(:NOH).OH (9), nè i suoi omologhi R.C(:NOH).C(:NOH).OH, nè la diidrossigliossima (acido ossaldiidrossamico) HO.C(:NOH).C(:NOH).OH, forniscono dibromogliossima per azione del bromo; mentre d'altronde è noto che il bromo non può sostituire l'ossidrile legato al carbonio degli acidi idrossamici R.C(:NOH).OH.

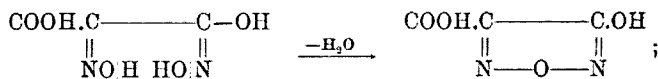
Ci pare probabile che il suddetto composto sia l'acido carbamico sostituito COOH.C(:NOH).NH.COOH dal quale potrebbe originarsi l'acido gliossimdicarbonico COOH.C(:NOH).C(:NOH).COOH a sua volta trasformabile dal bromo in dibromogliossima, ma ci riserviamo di tornare quanto prima nell'argomento, trattando dell'azione delle basi sui due fenil— e sui due dibenzoilperossidi $C_6H_5(C_2N_2O_2H)$ e $C_6H_5CO(C_2N_2O_2)COC_6H_5$;

3) che acidificando con acido acetico la soluzione del nitrilossido nell'idrossido di sodio ed aggiungendo quindi acetato ramico, precipita

(9) Questa gliossima sarà descritta nella Nota XXXII.

il sale ramico del composto considerato da Wieland, Semper e Gmelin (loc. cit.), come acido idrossigliossimcarbonico COOH.C(:NOH).C(:NOH).OH e da essi descritto sotto il nome di acido isonitrosomalonidrossamico ed al quale noi riteniamo spetti invece la formola di un acido nitronico COOH.C(:NOH).C(:NOOH).H, la quale:

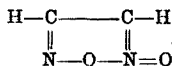
a) si accorda col fatto che dal suddetto composto gli Autori citati non hanno potuto ottenere l'acido idrossifurazancarbonico COOH.(C_2N_2O)OH (il quale dovrebbe invece facilmente risultare per anidrizzazione dell'acido idrossigliossimcarbonico:

```
COOH.C————C—OH                COOH.C————C.OH
     ||       ||       —H₂O →      ||        ||     ;
    NO H   HO N                    N——O——N
```

b) dà ragione del suo carattere di acido forte e del modo di formazione dei suoi sali;

c) non è in contrasto colle proprietà di colorarsi in rosso-vinoso col cloruro ferrico e di dare un precipitato verde coll'acetato ramico, poichè, come già abbiamo fatto osservare nella Nota XXIV ([10]), tali reazioni non sono specifiche del gruppo —C(:NOH).OH.

Conseguentemente, pur escludendo che i perossidi delle gliossime posseggano proprietà additive verso l'acqua ([11]) riteniamo che gli ossidi dei nitrili degli α-ossiminoacidi R.C(:NOH).CNO siano da considerarsi come le anidridi degli acidi nitronici R.C(:NOH).C(:NOOH).H corrispondenti ([12]):

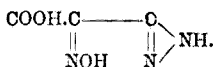
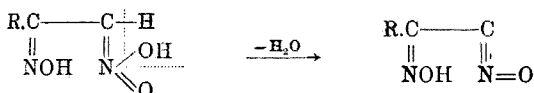
([10]) Questa Gazzetta, 55, 311 (1925). ([11]) Neppure il benzonitrilossido C_6H_5.CNO può addizionare acqua; perciò il Richter-Anschütz (*Chemie der Kohlenstoffverbindungen*) II, 287 (1913) sbaglia ammettendo che i nitrilossidi siano le anidridi internedegli acidi idrossamici. ([12]) Prendiamo atto che recentemente H. Wieland, (Ann., 444, 7 [1925]) per spiegare la formazione dell'acido metazonico H.C(:NOH).C(:NOOH)H dal nitrometano ammette che come prodotto intermedio risulti il perossido della gliossima H($C_2N_2O_2$)H per il quale adotta la nostra formula di ossido del nitrile dell'acido ossiminoacetico H.C(:NOH).CNO in sostituzione di quella furossanica

```
H—C————C—H
  ||          ||
  N—O—N=O
```

. Noi riteniamo che anche per l'acido β-fulminurico la formola

```
COOH.C————C—H
     ||          | >NH
     N—O—N
```

proposta da Ulpiani (Questa Gazzetta, 42, I, 383 (1912) debba essere sostituita colla seguente:

```
COOH.C————C
     ||         || >NH.
    NOH        N
```

$$\begin{array}{ccc} R.C - C{-}H & & R.C - C \\ \| \quad\; \| \diagup OH & \xrightarrow{-H_2O} & \| \quad\;\; \| \\ NOH \quad N \diagdown O & & NOH \quad N{=}O \end{array}$$

LIII. - **Acidi gliossimcarbonici** COOH.C(:NOH).C(:NOH).H. — Per ottenere questi acidi, ci siamo serviti dell'acido dibromopiruvico $CHBr_2$.CO.COOH che abbiamo preparato facendo gocciolare gr. 360 di bromo in una soluzione di gr. 100 di acido piruvico in gr. 200 di acqua, previamente riscaldata a 100°, onde iniziare la reazione, la quale prosegue poi regolarmente da sè [13]. Quando è completa si svapora a dolce calore il liquido giallognolo fino a che il residuo, il quale solidifica col raffreddamento, pesi gr. 280; allora si cristallizza una volta dal cloroformio, ottenendosi in tal modo gr. 250 di acido dibromopiruvico perfettamente puro in aghetti fusibili a 93°, conforme ai dati di Clermont [14].

Da detto acido si passa all'acido α-gliossimcarbonico col seguente procedimento, il quale è una modificazione di quello di Söderbaum [15]. Gr. 60 di acido dibromopiruvico si sciolgono in poca acqua, ed alla soluzione raffreddata con ghiaccio, si aggiunge lentamente una miscela delle soluzioni acquose concentrate di gr. 50 di cloridrato di idrossilamina e di gr. 50 di carbonato sodico, e quindi, poco a poco, man mano che la reazione procede, altri gr. 30 circa di carbonato sodico anidro sciolti nella minor quantità possibile di acqua. Si separa così rapidamente in grossi cristalli di triidrato del sale sodico COONa.C(:NOH).C(:NOH).H. Il rendimento (compreso il prodotto che si ottiene abbandonando all'evaporazione spontanea le acque madri) è di circa 30 gr.

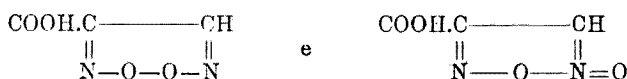
Da questo sale, mediante trattamento con acido solforico diluito ed estrazione con etere, si ottiene l'acido *α-gliossimcarbonico* (acido diossiminopropionico primario) in aghetti bianchi, fusibili dopo essiccazione nel vuoto a 143° con imbrunimento e decomposizione.

Per preparare poi *l'acido β-gliossimcarbonico* (acido diossiminopropionico secondario) anzichè seguire il metodo del sopracitato Autore (soluzione della forma α in idrossido di ammonio e precipitazione con acido cloridrico concentrato), conviene impiegare la soluzione eterea dell'α-acido e trattarla, dopo averla disseccata con solfato sodico anidro e

(13) L'antico metodo di Bottinger (Ber., 14, 1236 [1881]), che consiste nel fare agire il bromo sull'acido piruvico a 100° in tubo chiuso, non è consigliabile perchè dà sempre origine ad un po' di acido tribromopiruvico CBr_3CO.COOH che occorre poi eliminare con ripetute cristallizzazioni dall'acqua. (14) Bull. Soc. Chim. (2), 19, 103 (1873). (15) Ber., 25, 904 (1892).

convenientemente concentrata, con acido cloridrico etereo; in tal modo il β-acido si separa senz'altro puro e fusibile, dopo lavatura con etere, a 185° con decomposizione; cioè ad una temperatura alquanto superiore a quella data da Söderbaum (loc. cit.) e da Horstman, Fenton e Ryffel ([16]).

LIV. - **Dicloro- e dibromogliossima**. — Il triidrato del sale sodico dell'acido α-gliossimcarbonico COONa.C(:NOH).C(:NOH).H.$3H_2O$ si presta molto bene alla preparazione della dicloro-e della dibromogliossima, la seconda delle quali, non ancora descritta, completa la serie dei derivati alogenici della gliossima H.C(:NOH).C(:NOH).H ed ha per il nostro lavoro una importanza notevole. A questo proposito osserviamo che mentre l'idrogeno legato al carbonio dell'acido gliossimcarbonico COOH.C(:NOH).C(:NOH).H si lascia facilmente sostituire dal cloro e dal bromo, il *perossido* di detto acido è stabile verso questi ultimi, il che conferma la nostra formola di ossido del nitrile dell'acido ossiminomalonico COOH.C(:NOH).CNO ed esclude le due altre:

```
COOH.C———————CH              COOH.C———————CH
     ||       ||        e         ||       ||
     N—O—O—N                      N———O———N=O
```

le quali contengono ancora il primitivo gruppo metinico >CH.

Così pure, considerando che l'acido gliossimcarbonico è trasformato dal bromo e dal cloro in dibromo-ed in diclorogliossima, e non essendo ammissibile che l'acido idrossigliossimcarbonico COOH.C(:NOH).C(:NOH).OH abbia lo stesso comportamento, si deve escludere che questo risulti per azione delle basi sul nitrilossido.

La *diclorogliossima* Cl.C(:NOH).C(:NOH).Cl si separa come polvere cristallina facendo passare una lenta corrente di cloro nella soluzione acquosa concentrata dell'α-gliossimcarbonato sodico per il che ha contemporaneamente luogo un regolare sviluppo di anidride carbonica. Raccolta e lavata con acqua fonde a 206° con sublimazione.

trov. %: N 17,79.

per $C_2H_2O_2N_2Cl_2$ calc. : 17,83.

Steinkopf e Jurgens ([17]), i quali l'avevano ottenuta per azione del cloro sulla clorogliossima H.C(:NOH).C(:NOH).Cl dànno come punto di fusione 201°.

La *dibromogliossima* Br.C(:NOH).C(:NOH).Br si ottiene in modo analogo alla precedente, ma impiegando l'acqua di bromo. Cristallizzata da

([16]) Chem. Soc., **81**, 432 (1902). ([17]) J. prakt. Chem., **83**, 460-467 (1911).

una miscela di etere ed eteri di petrolio si presenta in laminette fusibili a 216° con decomposizione

trov. %: N 11,43; Br 64,60.

per $C_2H_2O_2N_2Br_2$ calc. : 11,39; 65,04.

E' solubile a freddo in alcool, etere, acetone; quasi insolubile in benzene, cloroformio e ligroina; alquanto solubile in acqua [18].

Sciolta in acqua e trattata con anilina si trasforma facilmente in difenilaminogliossima $C_6H_5NH.C(:NOH).C(:NOH).NHC_6H_5$ la quale cristallizza dell'alcool acquoso in prismetti giallognoli fusibili, conforme ai dati di Wieland [19] a 218°. Holleman [20], il quale prima di Wieland l'aveva ottenuta dal dibromoperossido, e Steinkopf e Jurgens [21] i quali posteriormente a Wieland la prepararono dalla diclorogliossima, dànno come punto di fusione 215°.

Svaporando nel vuoto su idrossido di potassio la soluzione della dibromogliossima in anidride acetica se ne ottiene il *diacetilderivato* Br. $C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3)$.Br il quale cristallizzato dall'alcool si presenta in prismetti fusibili a 163° con leggero arrossamento.

trov. %: N 8,05.

per $C_6H_6O_4N_2Br_2$ calc. : 8,05.

E' insolubile in acqua; poco solubile a caldo, pochissimo a freddo in etere ed in ligroina; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool, acetone, benzene, cloroformio.

LV. - **Ossido del nitrile dell'acido ossiminomalonico** COOH.C(:NOH).CNO.— Si forma nel modo già spiegato facendo agire il tetrossido di azoto sull'acido α gliossimcarbonico COOH.C(:NOH).C(:NOH).H e conviene prepararlo impiegando la soluzione al 20 % di quest'ultimo, quale si ottiene direttamente dal sale sodico $COONa.C(:NOH).C(:NOH).H+3H_2O$ decomponendolo con acido solforico diluito, estraendo con etere, seccando la soluzione su solfato sodico anidro e distillando una parte del solvente. Aggiungendo allora un piccolo eccesso della quantità teorica di tetrossido di azoto, e raffreddando in ghiaccio, il nitrilossido si separa dopo breve tempo in cristalli bianchi fusibili a 118° con sviluppo gassoso; altro se ne ottiene svaporando le acque madri: rendimento teorico.

trov. %: N 21,31.

per $C_3H_2O_4N_2$ calc. : 21,54.

[18] La stessa dibromogliossima risulta pure, trattando con acqua di bromo l'acido gliossimdicarbonico, mentre non si forma facendo agire il bromo sulla gliossima.
[19] Ber., **42**, 4193 (1909). [20] Ber., **26**, 1405 (1893). [21] J. prakt. Chem., 83, 468 (1911).

Criometria in acido acetico:

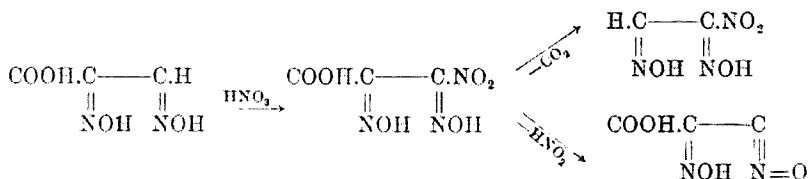
trov. %: M 130-130,5.

per $C_3H_2O_4N_2$ calc. : 130.

Se invece si isola dapprima l'acido α-gliossimcarbonico e, dopo averlo seccato nel vuoto, lo si sospende in etere anidro e si tratta con tetrossido di azoto, soltanto una parte dell'acido si trasforma nel nitrilossido solubile, mentre l'altra parte si isomerizza nella forma β, la quale non reagisce col suddetto reattivo e rimane indisciolta. Perciò è necessario filtrare e poi lasciare svaporare alla temperatura ordinaria la soluzione, ottenendosi in tal modo un prodotto impuro e fusibile a 90-91°, che tuttavia, cristallizzato da una miscela di etere e di eteri di petrolio, assume il punto di fusione 115°, molto prossimo a quello del composto purissimo.

L'ossido del nitrile dell'acido ossiminomalonico si può anche ottenere:

1) dal sale sodico dell'acido α-gliossimcarbonico COONa.C(:NOH).C(.NOH).H+3H_2O, e per es., trattandone gr. 4 con 10 cc. di acido nitrico 7 N raffreddato in ghiaccio. Si svolgono composti nitrosi e dopo pochi minuti si separa il nitrilossido in laminette splendenti: rendimento 90 % del teorico.

2) dall'acido α-gliossimcarbonico COOH.C(:NOH).C(:NOH).H, e per es., trattandone gr. 2,5 con 10 cc. di acido nitrico 4 N alla temperatura ordinaria, per il che la sostanza si scioglie lentamente con sviluppo di anidride carbonica e di composti nitrosi. Raffreddando poi in ghiaccio, il nitrilossido si separa in laminette splendenti, ma con scarso rendimento; come prodotto secondario della reazione risulta nitrogliossima H.C(:NOH).C(:NOH).NO_2 la quale rimane disciolta nelle acque madri. Si può ammettere che l'acido nitrico trasformi dapprima l'acido gliossimcarbonico in acido nitrogliossimcarbonico, una parte del quale si decompone in nitrogliossima ed in anidride carbonica e l'altra parte in acido nitroso e nel nitrilossido:

```
                                                        -CO2      H.C——C.NO2
                                                      ↗           ‖    ‖
COOH.C——C.H    HNO3     COOH.C——C.NO2                            NOH  NOH
      ‖    ‖   ---->          ‖    ‖
     NOH  NOH                NOH  NOH                 -HNO2      COOH.C——C
                                                      ↘                ‖   ‖
                                                                      NOH  N=O
```

3) dall'acido β-gliossimcarbonico COOH.C(:NOH).C(:NOH).H, e per es., trattandone gr.2,5 con 10 cc. di acido nitrico 4 N e raffreddando in ghiaccio. La reazione procede come nel caso della forma α, con scarso

rendimento in nitrilossido, il quale, rieristallizzato da una miscela di etere ed etere di petrolio, fonde a 118° con decomposizione:

trov. %: N 21,34.

per $C_3H_2O_4N_2$ calc. : 21,54.

L'ossido del nitrile dell'acido ossiminomalonico COOH.C(:NOH).CNO perfettamente puro fonde a 118° ed è stabile. Si scioglie poco a freddo e discretamente a caldo nell'acqua, dalla quale cristallizza inalterato. E' solubile a freddo in alcool ed in acetone; discretamente in etere; insolubile in etere di petrolio, in cloroformio ed in benzene. La sua soluzione acquosa non si colora in aranciato con cloruro ferrico nè in verde coll'acetato ramico ([22]).

Non ha proprietà additive nè verso l'acqua, nè verso il cloro ed il bromo e neppure (in soluzione eterea) verso l'acido cloridrico.

Trattandone la soluzione acquosa con nitrato d'argento si trasforma nel sale COOAg.C(:NOH).CNO il quale si separa in laminette splendenti, leggermente giallognole che riscaldate oltre i 100° esplodono con violenza.

trov. %: Ag 44,74.

per $C_3HO_4N_2Ag$ calc. : 45,14.

Trattandone la soluzione alcoolica con anilina dà un sale di anilina il quale decomposto con acido cloridrico fornisce l'acido fenilaminogliossimcarbonico COOH.C(:NOH).C(:NOH).NHC_6H_5 fusibile a 165° conforme ai dati di Wieland, Semper e Gmelin ([23]) i quali lo descrissero sotto il nome di anilide dell'acido isonitrosomalonidrossamico.

trov. %: N 18,62.

per $C_9H_9O_4N_3$ calc. : 18,83.

Sciogliendo il nitrilossido nell'idrossido di sodio al 10 % acidificando con acido solforico e trattando con acqua di bromo, ovvero facendo passare una lenta corrente di cloro, si separano rispettivamente dibromogliossima Br.C(:NOH).C(:NOH).Br e diclorogliossima Cl.C(:NOH).C(:NOH).Cl, con svolgimento di anidride carbonica. Le medesime gliossime risultano anche trattando con acqua di bromo ovvero facendo passare una lenta corrente di cloro, nella soluzione acquosa del nitrilossido previamente scaldata a 70-80° e poi raffreddata.

Sciogliendo il nitrilossido nell'idrossido di sodio al 10 %, acidificando con acido acetico e addizionando acetato ramico, si ottiene un voluminoso precipitato verde-oliva, il quale si forma pure se si tratta con acetato ramico la soluzione acquosa del nitrilossido previamente

([22]) Un campione conservato in essiccatore ad acido solforico, aveva ancora dopo un anno tutte le proprietà suaccennate. ([23]) Ber., 41, 3514 (1908).

scaldata a 70-80°. Trattando con cloruro di bario, la soluzione del nitrilossido in idrossido di ammonio si ottiene un precipitato giallo, il quale seccato a 100° fornì all'analisi il seguente risultato:

trov. %: Ba 48,71.

per $C_3H_2O_5N_2Ba$ calc. : 48,48.

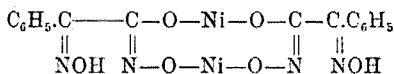
Che l'ossido del nitrile dell'acido ossiminomalonico da noi preparato coi metodi precedentemente riferiti sia identico all'*acido furossanmonocarbonico* che Wieland, Semper e Gmelin (loc. cit.) ottennero, con grande difficoltà e soltanto nella stagione invernale, per azione dell'acido solforico sul sale di bario dell'acido furossandicarbonico COOH.$(C_2N_2O_2)$COOH, risulta in modo indubbio dal fatto che i due prodotti dànno i medesimi derivati. Se il nitrilossido descritto dai suddetti Autori fondeva a temperatura molto più bassa del nostro, se non era stabile nè in soluzione acquosa nè in altri solventi, se si colorava in aranciato col cloruro ferrico ed in verde coll'acetato ramico, si è perchè era impuro.

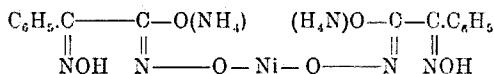
Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Marzo 1926.

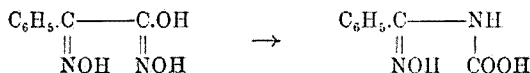
PONZIO G. — Ricerche sulle diossime (XXX).

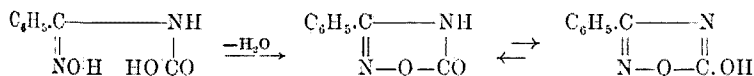
In questa Nota proseguo lo studio della fenilidrossigliossima C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH la quale risulta ossimando l'acido benzoilformidrossamico [1] C_6H_5.CO.C(:NOH).OH, sia in presenza di acido acetico che di idrossido di sodio, ma si prepara nel miglior modo facendo agire l'idrossilamina sul fenilossiminoacetato d'etile [2] C_6H_5.C(:NOH).$CO_2C_2H_5$, e può formare un sale di nichel che io considero come [di-fenilidrossigliossimo] nicheloato di nichel:

(1) Siccome *Gastaldi*, questa Gazz., **54**, 590 (1924) e **55**, 214 (1925), continua a ripetere che egli *per il primo* ha preparato detto acido e studiata l'addizione del nitrossile alle α-chetoaldeidi, gli consiglio di leggere attentamente la Nota R. A. L., (5); **17**, II, 360 (1908). Si convincerà allora che egli non è il primo, ma per lo meno il secondo, ed inoltre che non conosce neppure la letteratura italiana degli acidi idrossamici. (2) Come ho detto nella Nota XXVI, (questa Gazz., **55**, 426 [1925]), l'idrossilamina agisce in modo analogo sugli esteri di altri ossiminoacidi mono- e bibasici; perciò mi riservo di tornare sull'argomento.

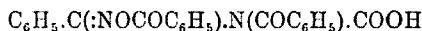
$$\begin{array}{llll} C_6H_5.C & \!\!\!\!\!\!—C—O—Ni—O—C & \!\!\!\!—C.C_6H_5 & \\ \| & \| \qquad\qquad\qquad\quad \| & \| & \\ NOH & N—O—Ni—O—N & NOH & \end{array}$$

il quale, se ottenuto trattando con acetato di nichel la soluzione non troppo diluita di fenilidrossigliossima, costituisce un precipitato amorfo giallastro, che, al pari dei corrispondenti sali della metil- e della p-tolilidrossigliossima $CH_3 . C(:NOH) . C(:NOH) . OH$ e $CH_3 . C_6H_4 . C(:NOH). C(:NOH) . OH$, si comporta verso l'acqua, l'acido acetico diluito e l'acetato di nichel come un colloide. Esso presenta la caratteristica proprietà, comune ai sali di nichel delle suddette idrossigliossime, di essere trasformabile, per riscaldamento con acido acetico diluito, in gelo rosso-bruno, insolubile nell'acqua, nell'acido acetico diluito e nell'acetato di nichel [3], ma ancora facilmente solubile, come il precipitato primitivo, nell'idrossido di ammonio, dando un liquido intensamente colorato in rosso-sangue dal [di-fenilidrossigliossimo] nicheloato di ammonio:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C——C—O(NH_4) \quad (H_4N)O—C—C.C_6H_5 \\ \quad \| \qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \quad\; \| \\ NOH \quad N——O—Ni—O——N \quad NOH \end{array}$$

La fenilidrossigliossima può inoltre facilmente subire, per azione del calore, una mezza trasposizione di Beckmann per la quale si isomerizza nell'ossima dell'acido benzoilcarbamico:

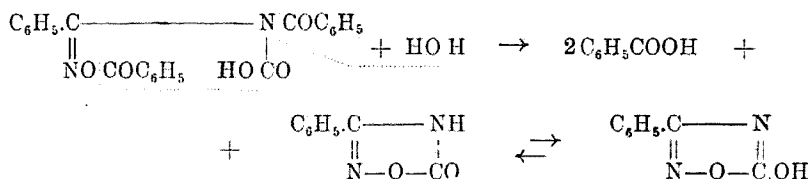
$$\begin{array}{ll} C_6H_5.C——C.OH & \\ \quad \| \qquad\quad \| & \\ NOH \quad NOH & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C——NH \\ \quad \| \qquad\quad | \\ NOH \quad COOH \end{array}$$

spontaneamente anidrizzabile in 3 fenil-5-idrossi-furo-(ab$_1$)-diazolo (fenilidrossiazossima):

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C————NH \\ \quad \| \qquad\qquad | \\ NOH \quad HOCO \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} C_6H_5.C——NH \\ \quad \| \qquad\quad | \\ \quad N—O—CO \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} C_6H_5.C——N \\ \quad \| \qquad\quad \| \\ \quad N—O—C.OH \end{array}$$

[3] Tale proprietà è comune ai sali di nichel, di rame, di cobalto, ecc. di molte diossime le cui soluzioni colloidali, come ho dimostrato nella Nota I (questa Gazz., 51, II, 213 [1921]), si ottengono direttamente per azione dei metalli. Essa non era certo conosciuta da Gastaldi il quale ha descritto due volte (questa Gazz., 54, 589 [1924]) dapprima sotto il nome di forma α e poi sotto il nome di forma β dell'ossima dell'acido p-metilbenzoilformidrossamico l'identico composto, il quale non è altro che la mia p-tolilidrossigliossima (Nota XXIV, questa Gazz., 55, 311 [1925]).

ma capace di esistere sotto forma del dibenzoilderivato:

$$C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5).N(COC_6H_5).COOH$$

a sua volta trasformabile dalle basi nella suddetta idrossiazossima:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C \text{———} N\,COC_6H_5 \\ \;\;\| \qquad\qquad\quad | \\ NO\,COC_6H_5 \quad HO\,CO \end{array} + HOH \rightarrow 2C_6H_5COOH +$$

$$+ \begin{array}{l} C_6H_5.C\text{——}NH \\ \;\;\| \qquad\quad \vdots \\ N\text{—}O\text{—}CO \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} C_6H_5.C\text{——}N \\ \;\;\| \qquad\quad \| \\ N\text{—}O\text{—}C.OH \end{array}$$

LVI. - **Fenilidrossigliossima** $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$.

Preparazione. — Al fenilossiminoacetato di etile $C_6H_5.C(:NOH).CO_2C_2H_5$ (ottenuto nitrosando secondo le indicazioni di Wislicenus e Grützner [4]) il fenilacetato di etile $C_6H_5.CH_2CO_2C_2H_5$) si aggiunge dapprima una soluzione metilalcoolica di idrossilamina e dopo alcune ore una soluzione alcoolica concentrata di etilato sodico (quantità equimolecolari). Tosto si inizia la separazione del sale sodico della fenilidrossigliossima, il quale, raccolto e lavato con alcool metilico, si scioglie nella minor quantità possibile di acqua bollente e si acidifica con acido solforico diluito. Si ha così, con un rendimento dell' 85 % del teorico, la fenilidrossigliossima in laminette bianche fusibili senz'altro a 189°, e, dopo cristallizzazione dall'etere, o dall'alcool, a 191° con sviluppo gassoso.

Formazione: a) Trattando secondo le indicazioni di Gastaldi [5] la soluzione acquosa concentrata dell'acido benzoilformidrossamico $C_6H_5.CO.C(:NOH).OH$ [6] con cloridrato di idrossilamina ed acetato sodico, si separano dopo qualche ora, prismetti il cui punto di fusione varia da 173° a 177° e dai quali per cristallizzazione dall'etere si può isolare la fenilidrossigliossima fusibile a 191°. Se invece si opera in soluzione diluita si ottiene senz'altro la fenilidrossigliossima quasi pura, in laminette leggermente rosee e fusibili a 189°. Nei due casi una parte di

(4) Ber., 42, 1934 (1909). (5) Questa Gazz., 54, 224 (1924). (6) Nella preparazione dell'acido benzoilformidrossamico dal fenigliossale conviene sostituire all'acido benzensolfidrossamico usato da Angeli e Marchetti (R. A. L. [5] 17, II, 364 [1908]) l'acido p-toluensolfidrossamico, il quale attualmente costa molto meno.

quest'ultima rimane disciolta nelle acque madri: infatti trattandole con acetato di nichel precipita (se il reattivo non è impiegato in eccesso) il [di-fenilidrossigliossimo] nicheloato di nichel. Il medesimo sale si ottiene anche sciogliendo in acqua i prismetti fusibili a 173° o 177° ed addizionando acetato di nichel; e da esso, per riscaldamento con acido solforico diluito, si può mettere in libertà la fenilidrossigliossima, che, col raffreddamento, si separa in laminette rosee fusibili a 189°.

Dopo aver in tal modo ricavata la maggior parte della fenilidrossigliossima che si origina nella reazione si aggiunge alle acque madri nicheliche altro acetato di nichel e quindi idrossido di ammonio quanto ne occorre per ridisciogliere il precipitato che dapprima compare. Si ottiene così un liquido dicroico verde-bruno, dal quale dopo qualche tempo comincia a separarsi un precipitato verde, mentre la fenilidrossigliossima ancora esistente nelle acque madri rimane disciolta allo stato di [di-fenilidrossigliossimo] nicheloato di ammonio. Il precipitato si raccoglie su filtro, si lava con acqua fino a che non la colora più, si tratta con acido solforico diluito, che lo scioglie immediatamente, e la soluzione si estrae con etere. Distillando infine il solvente si ottiene una sostanza la quale cristallizzata da una miscela di acetone e cloroformio si presenta in aghi bianchi appiattiti, fusibili a 165° con sviluppo gassoso. Poichè essa risulta pure da altre reazioni me ne occuperò più tardi (7).

b) Trattando, nelle condizioni che ho già indicato nella Nota XXIV (loc. cit.), l'acido benzoilformidrossamico con idrossido di sodio e cloridrato di idrossilamina si separa dopo breve tempo il biidrato del sale sodico della fenilidrossigliossima $C_8H_7O_3N_2Na.C_8H_8O_3N_2.2H_2O$;

(7) Anche partendo dal sale sodico dell'acido benzolformidrossamico ed operando col nuovo procedimento proposto da *Gastaldi,* questa Gazz., 55, 201 (1925), ho sempre ottenuto la fenilidrossigliossima p. f. 191°, la quale non fu riscontrata dal suddetto Autore perchè non ne conosceva bene le proprietà. Che detta diossima si formi in ogni caso per azione dell'idrossilamina sull'acido benzoilformidrossamico risulta in modo evidente dal fatto che Gastaldi consiglia (dopo le mie critiche) di trattare il prodotto della reazione con etilato sodico in quantità superiore al teorico, non accorgendosi che in tal modo fa semplicemente sparire la fenilidrossigliossima, la quale, come ho dimostrato io (Nota XXIV, questa Gazz., 55, 320 [1925]) dà un sale sodico facilmente solubile in un eccesso di etilato. Ed in realtà basta diluire con acqua il filtrato alcoolico, neutralizzarlo con acido acetico e trattarlo con acetato di nichel, perchè la fenilidrossigliossima ricompaia sotto forma di quel sale che egli ha descritto con tanti errori, e che si separa anche dalle acque madri primitive senza bisogno di ricorrere a nessuna isomerizzazione. Del resto, un'altra conferma di quanto io asse-

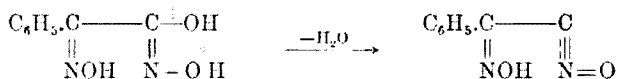
neutralizzando il filtrato con acido acetico ed addizionando acetato di nichel precipita il [di fenilidrossigliossimo] nicheloato di nichel. I due sali decomposti con acidi solforico diluito dànno poi la fenilidrossigliossima fusibile a 191°.

Azione del calore. — Come ho accennato nella Nota (XXIV loc. cit.) la fenilidrossigliossima fonde a 191° con sviluppo gassoso: operando con precauzione su un gr. di sostanza si ottiene un residuo solido il quale lavato con etere e cristallizzato dall'acqua fonde a 203°-204° ed è costituito da 3-fenil-5-idrossi-furo(ab_1) diazolo (fenilidrossiazossima) del cui modo di formazione ho già detto.

trov. %: N 17,03.

per $C_8H_6O_2N_2$ calc. : 17,28.

Escludo che la fenilidrossigliossima possa in un primo tempo perdere acqua in questo senso :

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C\text{——}C\text{—}OH & & C_6H_5.C\text{——}C \\ \| \qquad\quad \| & \xrightarrow{-H_2O} & \| \qquad\quad \||| \\ NOH \quad N-OH & & NOH \quad N{=}O \end{array}$$

trasformandosi nell'ossido nell'ossima del cianuro di benzoile, isomerizzabile a sua volta nell'idrossiazossima, poichè il nitrilossido riscaldato da solo a temperatura alquanto più elevata di quella di fusione subisce una interessante trasposizione intramolecolare per la quale non si origina fenilidrossiazossima, ma un altro composto di cui non intendo per ora occuparmi.

A proposito del 3-fenil-5-idrossi-furo-(ab_1) diazolo accennerò che, contrariamente a quanto asserisce Falck ([8]), esso possiede le proprietà dl sublimare inalterato col riscaldamento in lunghi aghi bianchi aventi ancora il punto di fusione su riferito.

Azione del cloruro di benzoile. — Riscaldando per qualche ora su bagno d'acqua bollente la fenilidrossigliossima purissima col doppio

---

risco l'ha data lo stesso Autore ottenendo, senza volerlo, la p-tolilidrossigliossima dall'acido p-metilbenzoilformidrossamico, sul che non ci può più essere alcun dubbio dopo le mie esperienze riferite sulla Nota XXIV (loc. cit.). Osserverò infine come la sostanza fusibile a 177° portata ad esaminare al mio egregio Amico e Collega Prof. Repossi non è il prodotto descritto da Gastaldi a pag. 224 (questa Gazz., 54, [1924]) bensì, se ho capito bene, la sostanza dalla quale, per trattamento con etilato sodico, fu eliminata la fenilidrossigliossima. Riservandomi di fare i relativi commenti quando avrò finito questo capitolo delle mie ricerche, mi limito per ora a confermare pienamente quanto ho detto nelle Note XXI e XXIV (loc. cit.). ([8]) Ber., 19, 1481 (1886).

peso [9] di cloruro di benzoile si osserva un lento sviluppo di acido cloridrico mentre la sostanza cambia poco a poco di aspetto e, senza sciogliersi, si trasforma in un aggregato di prismetti bianchi i quali lavati con etere appaiono perfettamente omogenei al microscopio e fondono a 183° con leggero sviluppo gassoso (rendimento teorico). Come risulta dall'analisi:

trov. %: N 7,20.
per $C_{22}H_{16}O_5N_2$ calc. : 7,21.

e dalle proprietà di cui dirò tosto, il prodotto della reazione fra la fenilidrossigliossima ed il cloruro benzoile è un dibenzoilderivato $C_8H_6O_3N_2(COC_6H_5)_2$ del quale però non ho ancora potuto stabilire la struttura.

Esso è a freddo alquanto solubile nell'acetone, insolubile negli altri comuni solventi organici.

Trattato con idrossido di sodio al 10 % ed un po' di alcool si scioglie lentamente con leggero sviluppo gassoso e senza sensibile autoriscaldamento; acidificando *leggerissimamente* con acido acetico diluito il liquido incoloro in tal modo ottenuto precipita una polvere bianca costituita in quantità press'a poco uguali di due isomeri $C_8H_6O_2N_2$, uno dei quali è il 3-fenil-5-idrossi-furo-(ab_1) diazolo, e che si possono facilmente separare sciogliendo la miscela in acqua bollente ed addizionando acetato ramico. L'*isomero* si trasforma così in un sale ramico azzurro chiaro, insolubile, mentre la fenilidrossiazossima rimane disciolta e si può ottenere dopo filtrazione, concentrando le acque madri, in cristalli bianchi fusibili a 203-204°.

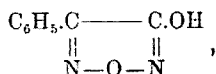
trov. %: N 17,09.
per $C_8H_6O_2N_2$ calc. : 17,28.

Il sale ramico si lava bene con acqua e quindi si tratta con acido solforico diluito, per il che si decompone facilmente e fornisce una sostanza la quale cristallizzata dall'acqua o dalla ligroina (ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo), o, meglio, dall'acqua bollente addizionata di qualche goccia di acido acetico diluito [10] si presenta in lunghi aghi appiattiti, od in prismetti bianchi, che rammolliscono verso 170° e fondono completamente a 176° con leggero sviluppo gassoso e parziale sublimazione.

trov. %: N 17,27.
per $C_8H_6O_2N_2$ calc. : 17,28.

[9] Anche con un eccesso di cloruro di benzoile la reazione procede allo stesso modo. [10] Occorre impiegare pochissimo acido acetico perchè la sostanza è molto solubile in detto acido mentre per contro è poco solubile negli acidi cloridrico e solforico al 20 % anche bollenti.

Di questo composto, *il quale non è il fenilidrossifurazano*

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\text{———}C.OH \\ \quad\;\, \| \qquad\quad \| \\ \quad\;\, N-O-N \end{array} ,$$

e che si può ottenere molto più comodamente mediante altre reazioni, dirò in una prossima Nota ([11]).

Facendo bollire con molto alcool il dibenzoilderivato $C_8H_6O_3N_2(COC_6H_5)_2$ fusibile a 183° e poc'anzi descritto, esso vi si scioglie poco a poco trasformandosi *quantitativamente* e senza colorare affatto il solvente, in un isomero, il quale si separa col raffreddamento in aghi bianchi fusibili a 153° con leggero sviluppo gassoso.

trov. %: C 67,97; H 4,26; N 7,29.
per $C_{22}H_{16}O_5N_2$ calc. : 68,04; 4,12; 7,21.

E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool ed in acetone: quasi insolubile in etere, benzene, cloroformio e ligroina. Per il suo modo di formazione esso è da considerarsi come il dibenzoilderivato dell'ossima dell'acido benzoilcarbamico $C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5).N(:COC_6H_5).COOH$, il che è confermato dal fatto che trattato con idrossido di sodio al 10 % ed un po' di alcool vi si scioglie lentamente senza sensibile sviluppo di calore, ed acidificando il liquido si separa *esclusivamente* fenilidrossiazossima (3-fenil-5-idrossi-furo[ab$_1$]-diazolo), fusibile, dopo cristallizzazione dall'acqua, a 203°-04°.

trov. %: N 17,24.
per $C_8H_6O_2N_2$ calc. : 17,28.

Azione dell'anidride acetica. — Sciogliendo la fenilidrossigliossima in anidride acetica e svaporando nel vuoto l'eccesso di quest'ultima; ovvero versando dopo qualche tempo la soluzione in acqua, si ottiene un triacetilderivato $C_8H_5O_3N_2(COCH_3)_3$ il quale cristallizza dall'alcool in prismetti bianchi fusibili a 117°-117°,5.

trov. %: N 9,25 9,17.
per $C_{14}H_{14}O_6N_2$ calc. : 9,15.

E' quasi insolubile in etere, solubile a freddo in acetone, cloroformio e benzene; poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool ed in ligroina; riscaldato con acqua si decompone in benzoni-

([11]) Le mie ricerche sulle diossime e sui loro perossidi procedono con grande lentezza, il che non può meravigliare chi conosce la complessità dell'argomento e la necessità di abbordarlo contemporaneamente sotto diversi punti di vista.

trile ed in fenilidrossiazossima; trattato con etilato sodico fornisce esclusivamente questa ultima.

Introdotto in una soluzione al 15 % di idrossido di sodio si decompone lentamente con separazione di benzonitrile. Eliminato questo per filtrazione attraverso un filtro bagnato, acidificando leggermente con acido acetico il filtrato (che è colorato in giallo) ed addizionando quindi acetato di nichel precipita il [di-fenilidrossigliossimo] nicheloato di nichel (circa il 20 % della sostanza primitiva), estraendo il nuovo filtrato con etere si isola la fenilidrossiazossima ([12]). Sulla struttura del suddetto triacetilderivato nulla per ora posso dire.

Sali complessi interni della fenilidrossigliossima.

[di-fenilidrossigliossimo] nicheloato di nichel $(C_{16}H_{12}O_6N_4Ni)Ni$. — A quanto ho già riferito nella Nota XXIV (loc. cit.) aggiungo che precipitato a freddo dalla soluzione acquosa della fenilidrossigliossima e seccato all'aria fino a peso costante è pentaidrato.

trov. %: Ni 20,69.

per $C_{16}H_{12}O_6N_4Ni_2.5H_2O$ calc. : 20,83.

È stabile se conservato in recipienti aperti, invece in boccetta chiusa si altera lentamente: anche per questo suo comportamento è analogo al [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di nichel $(C_6H_8O_6N_4Ni)Ni$ descritto nella Nota XXVI ([13]); perciò ne riparlerò assieme a quest'ultimo.

Riscaldando su bagno d'acqua bollente la sua soluzione colloidale nell'acido acetico diluito, ovvero riscaldando nello stesso modo la soluzione acquosa della fenilidrossigliossima con acido acetico diluito in presenza di acetato di nichel, esso si trasforma poco a poco in un gelo rosso-bruno il quale seccato all'aria fino a peso costante è biidrato.

trov. %: Ni 23,10 23,06.

per $C_{16}H_{12}O_6N_4Ni_2.2H_2O$ calc. : 23,04.

Detto gelo è irreversibile, insolubile nell'acqua, nell'acido acetico

([12]) Dei quattro composti che Gastaldi (loc. cit.) ha preparato profittando della mia fenilclorogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl$ neppure uno ha saputo descrivere senza errori. Ad ogni modo siccome egli asserisce (questa Gazz., 55, 214 [1925]) che detta gliossima non ha nessuna importanza pei suoi lavori credo bene ricordargli che egli dice testualmente di aver *preparato* la forma β dell'ossima dell'acido benzoilformidrossamico dall'ossima del cloruro dell'acido benzoilformidrossimico (questa Gazz., 54, 225 [1924]). Ora, l'ossima del cloruro dell'acido benzoilformidrossimico non è altro che la mia fenilclorogliossima, e la forma β dell'ossima dell'acido benzoilformidrossamico è quella che io chiamo semplicemente fenilidrossigliossima. ([13]) Questa Gazz., 55, 456 (1925).

diluito e nell'acetato di nichel; solubile con colorazione rosso-sangue nell'idrossido di ammonio. Trattato con acido solforico diluito fornisce la fenilidrossigliossima fusibile a 191°.

[*di-fenilidrossigliossimo*] *nicheloato di sodio* $(C_{16}H_{12}O_6N_4Ni)Na_2$. — Si prepara sciogliendo la fenilidrossigliossima in idrossido di sodio ed addizionando acetato di nichel (quantità teoriche) per il che si ottiene un liquido rosso sangue dal quale mediante cloruro sodico si precipita poi il nicheloato in laminette rosso aranciate. Seccato a 100° diventa anidro ed allora è giallo chiaro.

trov. %: Ni 12,66; Na 9,90.

per $C_{16}H_{12}O_6N_4NiNa_2$ calc. : 12,74; 9,98.

E' solubile nell'acqua, insolubile nei solventi organici.

[*di-fenilidrossigliossimo*] *nicheloato di potassio* $(C_{16}H_{12}O_6N_4Ni)K_2$. — Si ottiene in modo analogo al precedente sale. Precipitato dalla sua soluzione acquosa con cloruro potassico, quindi cristallizzato dall'alcool metilico (ove è pochissimo solubile anche a caldo) si presenta in laminette rosse e seccato all'aria è monoidrato.

trov. %: Ni 11,33; K 15,60.

per $C_{16}H_{12}O_6N_4NiK_2.H_2O$ calc. : 11,44; 15,26.

[*di-fenilidrossigliossimo*] *nicheloato di ammonio* $(C_{16}H_{12}O_6N_4Ni)(NH_4)_2$. — Si forma trattando il [di-fenilidrossigliossimo] nicheloato di nichel con idrossido di ammonio nel quale detto sale si scioglie con intensa colorazione rosso-sangue; si prepara aggiungendo alla soluzione difenilidrossigliossima in idrossido di ammonio 6N la quantità teorica di acetato di nichel sciolto nello stesso reattivo, per il che si separa dopo breve tempo in cristalli rosso-aranciati costituiti da un poliidrato il quale all'aria perde una parte dell'acqua di cristallizzazione e si trasforma nel tetraidrato, giallastro.

trov. %: N 16,16.

per $C_{16}H_{20}O_6N_6Ni.4H_2O$ calc. : 16,07.

Torino. — Istituto Chimico della Regia Università, Marzo 1926.

PORLEZZA C. e GATTI U. — Azione dell'idruro di calcio su alcuni composti organici. - III Acetofenone.

In una prima Nota riguardante l'azione dell'idruro di calcio su alcuni composti organici [1] consideravamo l'acetone, ed avevamo trovato tra l'altro che l'idruro esplicava energica azione condensante pur avvicinandosi, nel complesso di tale azione, ad altri composti contenenti calcio, e specialmente al carburo di calcio, col quale avevano sperimentato Bodroux e Taboury; e poichè questi avevano dedotto dalle loro esperienze che il carburo di calcio agisce sui composti contenenti l'aggruppamento $—CO—CH_3$, abbiamo voluto ricercare se ciò accadeva anche per l'idruro di calcio, cosa che abbiamo confermato in una seconda Nota [2].

Nel presente lavoro riferiamo su ricerche da noi eseguite nel senso di approfondire le esperienze riguardo all'acetofenone, essendosi Bodroux e Taboury limitati, per questo composto, alla semplice constatazione che si aveva un'azione del carburo di calcio.

1. La condensazione dell'acetofenone si presenta come un fenonomeno di natura assai varia e complessa. Impiegando diversi mezzi di condensazione sono stati finora ottenuti numerosi prodotti: però solo di una piccola parte di questi si ha conoscenza esatta, mentre si può dire che è ancora oscuro e quasi completamente ignorato il meccanismo della condensazione di tale chetone.

Facciamo però notare che, se la natura del mezzo condensante influisce notevolmente sul comportamento dell'acetofenone, è a parer nostro da prendere in considerazione specialmente la instabilità che la maggior parte dei prodotti di condensazione presentano al calore, cosicchè, operando a pressione ordinaria o a pressione solo parzialmente ridotta, subentrano alterazioni con conseguente formazione di prodotti secondari.

Tale instabilità è stata riscontrata ad esempio nel dipnone ($C_{16}H_{14}O$), e può ammettersi per altro prodotto da noi isolato solo in piccola quantità ($C_{32}H_{26}O$), e che potremmo chiamare *ipnonxilitone* [3].

(1) Questa Gazzetta, 54, 491 (1924). (2) Questa Gazzetta, 55, 224 (1925).
(3) Esso corrisponde agli xilitoni ($C_{12}H_{18}O$), prodotti di condensazione dell'acetone risultanti da $4C_3H_6O–3H_2O$.

Diamo senz'altro un rapido cenno dei risultati complessi che racchiude la letteratura chimica su tale argomento.

Anzitutto in riguardo alla condensazione con *idruro di calcio* abbiamo appena un accenno in un lavoro di Reich e Serpek ([4]), i quali si sono limitati a constatare che «l'acetofenone a 240° dà con tale idruro prodotti di condensazione».

Anche circa la condensazione col *carburo di calcio* si hanno dati sommari in un lavoro di Bodroux e Taboury ([5]). Essi così si esprimono:

« L'acetofenone bollente lascia inalterato il carburo di calcio pol-
« verulento: su questo composto in frammenti il suo vapore è inattivo,
« quando si opera a pressione ridotta; esso reagisce a pressione ordi-
« naria. In quest'ultimo caso l'operazione fornisce una massa gommosa
« che noi non abbiamo potuto purificare ».

Estesamente studiate sono state invece le condensazioni dell'acetofenone mediante *acido cloridrico gassoso* (Engler-Berthold e M. Delacre), con *zincoetile* (Delacre) e quella con *etilato sodico* (C. Gastaldi).

Engler e Berthold ([6]) sperimentando il comportamento dell'acetofenone con acido cloridrico gassoso (fino a saturazione) a freddo, ottennero dopo diversi giorni separato allo stato cristallino un idrocarburo non saturo $C_{24}H_{18}$, e precisamente trifenilbenzolo simmetrico.

Tale composto corrisponde a $3C_8H_8O—3H_2O$.

Partendo da acetofenone e acido cloridrico in varie proporzioni secondo lo stesso procedimento adottato dai precedenti sperimentatori, e sottoponendo il prodotto alla distillazione frazionata a pressione ridotta, Delacre potè isolare un nuovo composto di composizione molecolare $C_{16}H_{14}O$, che egli denominò dipnone ([7]).

Esso corrisponde all'ossido di mesitile (mesitone), ed all'omomesitone, risultando eguale a $2C_8H_8O—H_2O$.

Il Delacre non riscontrò però affatto formazione di trifenilbenzolo simmetrico.

Facendo agire zincoetile sull'acetofenone a freddo, e riscaldando in ultimo debolmente, ottenne dopo due giorni, mediante estrazione con etere e successiva distillazione frazionata nel vuoto, una discreta quantità di dipnone.

Neppure in tale condensazione riscontrò formazione del trifenilbenzolo.

Il dipnone (che bolle a 225° sotto la pressione di 22 mm.), riscal-

([4]) Helvetica Chim. Acta, 3, 1 (1922). ([5]) Bull. Soc. Chim., 4, 3 (1908). ([6]) Ber., 7, 1123. ([7]) Bull. Soc. Chim. Belg., 20, 463 (1890).

dato all'ebollizione oltre i 300° a pressione ordinaria, si decompone parzialmente. Il suo fenilidrazione fonde a 176°.

In relazione alle nostre ricerche è anche da notare che mentre nelle accennate preparazioni il Delacre non potè riscontrare presenza di trifenilbenzolo simmetrico, analizzando in seguito una porzione del miscuglio (già precedentemente esaminato), dopo circa due mesi notò che vi si era formato del trifenilbenzolo 1-3-5, assai probabilmente in seguito ad alterazione del dipnone presente.

Le ricerche circa l'azione dello zincoetile sull'acetofenone vennero estesamente proseguite dal Delacre [8]: nel corso ulteriore di esse egli riuscì ad individuare ed isolare una serie di prodotti di condensazione e di riduzione, cui accenniamo succintamente.

Ottenne anzitutto un composto $C_{32}H_{28}O_2$, costituito da aghi bianchi, a punto di fusione 160°,5-161°, corrispondente a polimerizzazione di due molecole di dipnone e che egli definisce dipnopinacone.

Il composto stesso per disidratazione dà luogo ad α-dipnopinacolina $C_{32}H_{26}O$, con punto di fusione 134-135°,5.

Il Delacre avrebbe ottenute altre tre dipno-pinacoline, isomere, che egli contrassegna con le lettere β, γ e δ, aventi rispettivamente punto di fusione a 141°, 178° e 211°: la γ e la δ si possono ottenere insieme alla α nella preparazione del dipnopinacone sopra indicata.

La cosidetta β-dipnopinacolina invece non fu potuta ottenere dall'acetofenone o dal dipnone, ma solo per azione di potassa alcoolica o del tricloruro di fosforo sulla α-dipnopinacolina.

Le dipnopinacoline α, γ, δ, secondo il Delacre, per azione di alcali o acidi minerali si trasformano nell'isomero β. Egli ammette inoltre la esistenza di altrettante corrispondenti iso-dipnopinacoline, che anzi egli avrebbe isolate:

α-isodipnopinacolina :	p. di fus.		130-131°
β-	»	»	196°
γ-	»	»	180°
δ-	»	»	169-170°
ε-	»	»	139°,5

Di idrocarburi non saturi il Delacre, oltre al trifenilbenzolo 1-3-5 ne avrebbe ottenuti altri, che egli chiamò genericamente dipnopinaco-

(8) Bull. Soc. Chim. Belg., 22, 470 (1891); 27, 36 (1894); 29, 849 (1895); 32, 95 e 446 (1896).

leni: citiamo tra questi i due isomeri α-dipnopinacolene (p. fus. 95°,5-96°) e γ-dipnopinacolene (p. fus. 81-82°), a composizione $C_{32}H_{26}$.

Stobbe si è occupato della condensazione dell'acetofenone con malonato di etile per mezzo di etilato sodico secco in presenza di etere anidro [9]: egli ottenne un idrocarburo fondente a 131-132° di composizione $C_{16}H_{14}$ (?), un'altra sostanza con punto di fusione a 183°, e riguardo a questa ritenne dapprima trattarsi del composto $C_{24}H_{20}O$, però risultò all'analisi di composizione molecolare $C_{24}H_{18}O$.

Eijkmann [10] con analogo procedimento ottenne invece, oltre a metilfenilcarbinolo e all'acido β-etilfenacilmalonico, due prodotti di condensazione: il dipnone e la cosidetta α-dipnopinacolina.

Le ricerche ulteriori del Gastaldi [11], in collaborazione con Cherchi, relative alla condensazione di acetofenone in presenza di etilato sodico hanno stabilito che il composto dello Stobbe, a punto di fusione 130-131° era metildifenilbenzolo simmetrico di formula $C_{19}H_{16}$ anzichè $C_{16}H_{14}$.

Riscaldando a 130-140° in autoclave acetofenone con etilato sodico, estraendo con etere e distillando frazionatamente a 70 mm. di pressione, gli sperimentatori ora citati hanno riscontrato:

Nella frazione distillata sotto 185° $_{70\ mm.}$ metildifenilcarbinolo; nella frazione 185°-310° il composto $C_{19}H_{16}$ sopraccennato, ed in quella oltre 310° $_{70\ mm.}$ isolarono una sostanza fusibile a 145° (non identificata), inoltre trifenilbenzolo simm. (p. fus. 170°) e difenilbenzoiltoluene: $C_{26}H_{20}O$ (punto di fus. 186°). [12].

2. - Esperienze. — Abbiamo come nelle precedenti ricerche impiegato idruro di calcio delle « Elektrochemischen Werke » di Bitterfeld, ed acetofenone purificato per congelamento e distillato (punto di ebollizione a pressione ordinaria 201-202°).

Prima preparazione. — Anzitutto è stato sperimentato il comportamento con idruro e acqua. Si impiegarono:

gr. 60 di acetofenone
gr. 12 di idruro di calcio

L'idruro venne aggiunto all'acetofenone (liquido) a piccole porzioni: si notò solo in principio debole sviluppo di gas idrogeno, probabilmente dovuto alla presenza di tracce di umidità; l'idruro di calcio presente restò quasi totalmente inalterato.

[9] Ber., 34, 1955 (1901). [10] Chem. Zentr. I, 1258 (1904). [11] Questa Gazzetta, 45, II, 251 (1915). [12] Questa Gazzetta, 50, I, 71 (1920).

Aggiungendo acqua a piccole porzioni si ebbe riscaldamento del liquido in seguito alla vivace reazione di idratazione, accompagnata da sviluppo di idrogeno. La mescolanza venne lasciata a sè in palloncino con tappo munito di valvola Bunsen: dapprima non si potè notare alcuna alterazione di proprietà organolettiche. Solo dopo tre giorni osservammo che il liquido andava assumendo una colorazione giallo-verdastra.

Continuando di tempo in tempo ad aggiungere acqua, si osservò che dopo circa due settimane dal trattamento iniziale il liquido aveva assunto colorazione nettamente gialla: si eseguì allora l'estrazione con etere, e dopo svaporamento di questo si sottopose l'estratto a distillazione frazionata sotto pressione ordinaria.

Verso i 200° venne raccolta una notevole quantità di acetofenone, poi la temperatura di ebollizione del liquido salì rapidamente a circa 300°: si raccolse a tale temperatura una piccola porzione di distillato, e così pure tra 300 e 310°. In tali frazioni raccolte notammo dopo parecchi giorni formazione di una piccola quantità di sostanza solida, bianca: tale formazione continuò nei giorni successivi ma in quantità appena apprezzabile.

Diversi saggi eseguiti su tali porzioni di sostanza solida, dimostrarono trattarsi di un unico composto, caratteristico per la sua insolubilità in etere, alcool, benzolo, ed inoltre in acido cloridrico e soda caustica.

La fusione di esso ha luogo a circa 273° ed è accompagnata da imbrunimento.

La esigua quantità non ci ha permesso di sottoporlo ad analisi: facciamo rilevare però che il Delacre osservò, riguardo al dipnone, un fenomeno analogo al nostro. Infatti, trattando delle proprietà del dipnone, egli dice: « Preparato per mezzo dello zincoetile, esso si intorbida dopo un certo tempo, sopratutto in estate, dando un prodotto bianco amorfo, insolubile nella maggior parte dei solventi ordinari. Io ho ottenuto una quantità troppo piccola di questo corpo per poterlo studiare, ma ho notato che il prodotto ottenuto con HCl non dà luogo a tale deposizione; io sono dunque tentato a credere che esso sia formato da una piccola quantita di prodotto volatile di zinco » ([13]).

L'analogia del composto insolubile, cui accenna Delacre, con quello da noi ottenuto appare assai probabile, tenendo conto anche dei risultati delle altre nostre esperienze: è quindi da ritenersi dubbia la supposizione fatta dal Delaere circa la natura chimica di esso.

([13]) **Bull. Soc. Chim. Belg., 20**, 468 (1890).

Incidentalmente facciamo poi notare in relazione ai risultati ottenuti, che Thörner e Zincke, per azione di idrogeno nascente (zinco + acido cloridrico) sull'acetofenone, ebbero prodotti pure bollenti verso 300° e precisamente tra 300° e 330°: anche essi osservarono dopo lungo riposo separazione di sostanza (cristallina). Questa venne identificata come pinacolina $C_{16}H_{16}O$, ed era facilmente solubile in benzolo, etere. cloroformio, acido acetico ed alcool caldo: fondeva inoltre a 41-41°,5. E' quindi da escludersi senz'altro una possibile analogia con la sostanza da noi isolata: tanto più che la formazione di un composto di tale tipo importerebbe per parte dell'idruro anche azione riducente, il che non abbiamo constatato per nessuno dei chetoni studiati.

Thörner e Zincke isolarono anche due altre pinacoline isomere alla precedente, fondenti rispettivamente a 107-108° e a 120-121°.

Seconda preparazione. — E' stata eseguita alla temperatura di ebollizione dell'acetofenone, in palloncino collegato con refrigerante a ricadere.

Durata dell'ebollizione:	ore 3 ½
Acetofenone impiegato:	gr. 50 circa.
Idruro di calcio:	gr. 20 »

Durante la ebollizione il liquido si colorava rapidamente, dapprima in giallo-arancio, poi in rosso sempre più cupo.

Dopo un certo tempo di ebollizione si notò formazione di densi fumi biancastri nel refrigerante.

Cessato il riscaldamento, il liquido denso, che odorava sempre di acetofenone, si rapprese a freddo in una poltiglia rosso-bruna.

Il prodotto conteneva ancora idruro inalterato: venne al solito fatta l'estrazione eterea della parte fluida.

Svaporato l'etere, il prodotto di estrazione venne sottoposto a frazionamento per distillazione: esso fornì acetofenone e prodotti bollenti verso 300° e poco oltre 300°, analogamente alla prima esperienza.

Si ebbe anche una piccola porzione di prodotti a punto di ebollizione inferiore ai 200°, provenienti verosimilmente da parziale decomposizione operata dal calore sui prodotti diretti di condensazione.

Terza preparazione. — Venne eseguita una terza esperienza pure alla ebollizione:

Durata:	ore 1 ½
acetofenone:	gr. 15
idruro di calcio:	gr. 7

Si verificò analogo comportamento: in questo caso però la ebollizione venne interrotta appena si notò formazione dei vapori bianchi.

Il prodotto liquido era rosso-bruno, denso, ed il residuo solido era colorato in verde-bruno e conteneva ancora idruro di calcio. La distillazione frazionata dell'estratto etereo dette pure prodotti bollenti a circa 300° ed oltre 300° fino a 360° circa.

Esperienza di controllo in bianco si eseguì, sottoponendo per eguale durata di tempo l'acetofenone puro, incoloro, ad ebollizione a ricadere da solo. Si notò alla fine soltanto una debole colorazione gialla del liquido: sottoposto questo a frazionamento, al termine della distillazione rimase nel palloncino un minimo residuo giallo-rossastro, dovuto probabilmente a parziale resinificazione.

Le frazioni liquide, ottenute nelle diverse esperienze precedenti, essendo state lasciate a sè alquanto tempo, subirono quasi tutte alterazione notevole di colore.

Dubitando che le possibili alterazioni dei prodotti subentrate, potessero alterare i resultati delle ricerche, venne eseguita ancora una nuova preparazione, in proporzioni maggiori e di durata più lunga, onde poter avere disponibili per la analisi quantità maggiori di prodotti di condensazione.

Quarta preparazione.

Acetofenone puro: [14] gr. 200
Idruro di calcio: gr. 50 circa
Durata di eboll. a ricadere: 15 ore

Il liquido già poco dopo l'inizio della ebollizione cominciò a colorarsi in giallo verdastro: la colorazione andava sempre più intensificandosi, e dopo circa due ore era già rosso-cupa.

Trascorse 15 ore, e lasciata raffreddare la massa rosso-bruna, questa si rapprese, e per separare la parte solida, contenente ancora idruro di calcio, il prodotto venne riscaldato e filtrato attraverso lana di vetro.

Al liquido ottenuto dalla filtrazione venne aggiunto l'estratto etereo del residuo, e il tutto sottoposto a distillazione frazionata a pressione ordinaria.

[14]) **Punto di ebollizione**: 201°,5-202° a 768 mm.

TABELLA I. — **Distillazione frazionata.**

Temperatura di distillaz.	Quantità distillata	Annotazioni
100°-150°	gr. 3,5	Liquido incoloro. Presenza di un po' di vapor d'acqua.
150°-175°	» 5,5	» »
175°-195°	» 3	» »
198°-210°	» 5,9	Liquido incoloro, odorante di acetofenone: la maggior parte passato tra 200 e 202°.
210°-250°	» 1,9	Liquido debolmente giallastro.
250°-300°	» 2,3	Liquido giallastro.
300°-370°	» 14,2	Liquido giallo-intenso; possato per la maggior parte tra 330 e 345°.
Residuo	» 9,5	A freddo solidifica in una massa rosso-bruna ad aspetto resinoso.

La frazione liquida di distillato tra 300-370° dopo un giorno aveva depositato cristalli bianchi: dopo 2-3 giorni la quantità di sostanza solida era ancora aumentata.

Dopo circa 6 giorni anche la frazione 250-300° cominciò a depositare una piccola quantità di sostanza solida.

3. - *Analisi delle frazioni 300-370°.* — Come si è detto, nell'ultima preparazione essa era costituita da un liquido giallo denso, oleoso, di odore acuto e più penetrante dell'acetofenone: dalla parte solida, che si era depositata, venne separato il liquido per decantazione.

La parte liquida venne poi frazionata a pressione ridotta per evitare ulteriori decomposizioni di eventuali prodotti instabili contenuti nella frazione stessa.

Il criterio seguito nel frazionamento era basato sulla possibilità di isolare prodotti di condensazione, regolandoci specialmente sui dati già conosciuti.

Operando alla pressione di 22-23 mm. raccogliemmo la maggior frazione di prodotto tra 224°-226°,5.

Una porzione minima di distillato si ebbe verso 130°, costituita da acetofenone.

Inoltre si notò la presenza di piccola quantità di prodotto a temperatura di ebollizione superiore a 226°,5 (22-23 mm.) che non pote' venire distillata: a freddo tale residuo assunse apparenza resinosa, rapprendendosi in una massa bruno-nerastra.

Sul distillato tra 224°-226°,5 (22-23 mm.) eseguimmo alcune combustioni e determinazioni crioscopiche di peso molecolare, ottenendo risultati abbastanza concordanti, riportati nelle seguenti tabelle.

Dall'insieme dei dati analitici può con evidenza dedursi che si trattava del dipnone $C_{16}H_{14}O$.

TABELLA II.

Calcolato per $C_{16}H_{14}O$	Trovato		
	I	II	III
C = 86,46 %	86,21 %	86.02 %	85,58 %
H = 6,30 %	6,32 %	6,47 %	6,39 %

Le determinazioni crioscopiche vennero eseguite in soluzione di benzolo purissimo; per il benzolo venne assunta la costante crioscopica 51,2 (Paternò).

TABELLA III.

Peso molecolare di $C_{16}H_{14}O$	Trovato	
	I	II
222,12	217	220,5

Si è potuta confermare anche la natura chetonica di tale composto, preparando il derivato con fenilidrazina: i cristalli ottenuti di fenilidrazone (dall'acido acetico), presentavano punto di fusione a 177°-177°,5.

Il liquido della frazione in esame si dimostrò assai solubile oltrechè in benzolo, in alcool ed etere.

Sottoponendo poi ad esame le frazioni oltre 300° delle due prime preparazioni (fatte parecchio tempo prima, e che come già abbiamo accennato avevano subito visibile imbrunimento) potemmo riscontrare, mediante estrazione con etere, che la porzione principale era costituita dal dipnone; per trattamento con acido acetico, e successiva cristallizzazione dalla soluzione acetica, venne inoltre isolato un prodotto solido, cristallino, a punto di fusione 170°-170°,5.

La determinazione della composizione e peso molecolare di tale sostanza, concordemente col punto di fusione, confermarono trattarsi di trifenilbenzolo-simmetrico, e ciò risulta dalla seguente tabella dei dati analitici.

TABELLA IV.

Calcolato per $C_{24}H_{18}$	Trovato	
Composizione centesimale { C = 94,1	94,24	94,8
H = 5,89	5,79	5,86
Peso molecolare: 306	307	

Per la sostanza solida cristallina, isolata con acido acetico dalla frazione oltre 300° della seconda preparazione, il dato crioscopico del peso molecolare risultò 310, quindi abbastanza concordante col precedente.

4. - *Analisi del residuo solido,* contenente sostanze a punto di ebollizione superiore a 360°.

Sopra una porzione di tale residuo si cercò di eseguire frazionamento per distillazione, a pressione ridotta, allo scopo di individuare alcuni componenti evitandone la decomposizione.

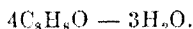
Però pur avendo ricorso a diversi mezzi per impedire i surriscaldamenti, non ci fu possibile raccogliere per frazionamento, quantità apprezzabili di distillato.

Analisi parziale del miscuglio venne eseguita ricorrendo ad un *frazionamento per solubilità.*

Per ripetuto trattamento con etere anidro e parziale svaporamento della soluzione eterea si ebbe separazione di una piccola quantità di sostanza bianca, cristallina: si trattava evidentemente di un miscuglio, dato che un inizio di fusione parziale del prodotto avveniva a 132°-135°, fusione completa si notava solo oltre 180°.

Mediante successive cristallizzazioni frazionate della accennata sostanza dall'etere e dall'alcool si potè separare in piccola quantità un composto a punto di fusione 135°,5.

Dall'analisi di esso risulterebbe trattarsi di uno dei composti di condensazione corrispondente agli xilitoni, e cioè di composizione: $C_{32}H_{26}O$. La sua formula equivale infatti a:

$$4C_8H_8O - 3H_2O.$$

Diversi composti isomeri di tale tipo ha ottenuto anche il Delacre, come già abbiamo veduto: per il punto di fusione anzi il nostro composto coinciderebbe con la α-dipnopinacolina.

Dalle combustioni e dalle determinazioni di peso molecolare per via crioscopica è risultato quanto riportiamo qui di seguito.

TABELLA V.

Calcolato per $C_{32}H_{26}O$	Trovato	
Composizione centesimale { C = 90.1	89,65	89,2
H = 6,1	6,18	6,3
Peso molecolare 426	420	417

Per cristallizzazione frazionata dell'acido acetico del residuo solido si potè isolare anche un po' di trifenilbenzolo 1-3-5, a punto di fusione 169°,5-170°,5.

Determinazioni del punto di fusione eseguite sullo stesso residuo solido, dopo il trattamento con etere ed alcool, avendo separato la massima parte del composto $C_{32}H_{26}O$, dimostrarono trattarsi ancora di una mescolanza.

Una prima combustione eseguita su di esso dette un contenuto del 92,9 % di C e 6,2 % di H. Trattando ancora con etere e separando per cristallizzazione la parte meno solubile, si ebbe per successiva analisi di questa 91,5 % di C e 5,89 % di H: alla fusione il prodotto si dimostrò ancora un miscuglio, per cui non ci è stato possibile dedurre dall'analisi la probabile composizione di esso.

5. - *Prodotti a punto di ebollizione, inferiore ai 200°.* — Come già è stato riportato. nella condensazione dell'acetofenone da noi studiata si forma una certa quantità di prodotti bollenti tra 100-200°.

Siccome l'acetofenone puro in tali condizioni distilla senza alterazione e formazione di prodotti inferiori, come abbiamo sperimentato, già da ciò si può verosimilmente dedurre che essi si formino in seguito a *decomposizione col calore di prodotti diretti di condensazione, instabili, quali il dipnone, oppure in seguito a reazioni reciproche tra questi.*

Si sa infatti che il *dipnone*, distillato a pressione ordinaria passa per la massima parte tra 325°-340°. però ridistillandolo poi nel vuoto, si può notare la decomposizione avvenuta durante la prima ebollizione. Secondo il Delacre, dalla decomposizione del dipnone alla ebollizione a pressione ordinaria si formano principalmente acetofenone e trifenilbenzolo simmetrico, insieme a minima quantità di acido benzoico.

Ciò rende conto anche del così piccolo rendimento in dipnone, da noi raggiunto nelle preparazioni fatte e spiega anche la presenza del trifenilbenzolo 1-3-5, in frazioni in cui era presente come prodotto principale il dipnone.

Michel Ameye studiando in particolare l'azione del calore sui dipnone, constatò tra altri prodotti a punto di ebollizione inferiore ai 200° l'*etilbenzolo* C_8H_{10} (p. eboll. 135-136°), insieme ad un idrocarburo non saturo, che egli ritenne essere *allilbenzolo* (C_9H_{10}).

Per ciò che riguarda i risultati delle nostre ricerche, non abbiamo ritenuto opportuno addentrarci nello studio di tali prodotti secondari di probabile decomposizione; ci siamo limitati quindi ad eseguire sulle frazioni inferiori della quarta preparazione, alcune determinazioni di peso molecolare, per renderci almeno conto della complessità molecolare dei prodotti in esse presenti.

Le determinazioni vennero eseguite per via crioscopica usando come solvente il benzolo.

È risultato per la:

Frazione 120°-150° un peso molecolare di 97 (etilbenzolo, peso molecolare 106 e punto di eboll. 136°);

Frazione 175°-195° un peso molecolare di 111.

Frazione 198°-200° un peso molecolare di 118 (acetofenone, peso molecolare 120 e punto di eboll. a circa 200°).

6. – *Riassunto e conclusioni.* — Nel presente lavoro:

1) Sono state eseguite esperienze relative al comportamento dell'idruro di calcio con l'acetofenone, sia a freddo che alla ebollizione in diverse condizioni.

2) Sono stati isolati con distillazione alcuni prodotti di tale condensazione, e per il loro riconoscimento sono state eseguite combustioni, determinazioni di peso molecolare, dei punti di fusione, e preparazione di un derivato.

3) Mediante frazionamento per solubilità sono stati isolati dal residuo della distillazione prodotti ad alto punto di ebollizione, e su questi si sono eseguite le diverse determinazioni succitate.

Dalle ricerche eseguite risulta che:

1) A freddo l'idruro di calcio non esercita sull'acetofenone altro che un un'azione lenta ed assai debole.

2) A caldo, alla temperatura di ebollizione dell'acetofenone, si formano invece con assai maggiore rapidità composti di condensazione e unitamente a questi si originano anche prodotti secondari di alterazione, specialmente prolungando la durata del riscaldamento e lasciando a sè i prodotti ottenuti.

3) Si è isolato ed identificato tra i prodotti di condensazione il dipnone ($C_{16}H_{14}O$) e piccole quantità di un composto $C_{32}H_{26}O$: esso corrisponderebbe per il suo punto di fusione e per la sua composizione alla α-dipnopinacolina del Delacre.

Fu isolato anche trifenilbenzolo simmetrico ($C_{24}H_{18}$).

4) La parte del residuo solido, rimasta dopo estrazione del composto suddetto $C_{32}H_{26}O$, risultò essere costituita da una mescolanza di sostanze di cui due a punto di fusione approssimato 131°-132° e 144°-145° rispettivamente ed insieme ad esse trifenilbenzolo 1-3-5 a punto di fusione 169°,5-170°,5.

5) Relativamente ai prodotti inferiori di distillazione a pressione ordinaria (compresi tra 100°-200° di ebollizione), le determinazioni crioscopiche farebbero ammettere formazione di etilbenzolo. Tale prodotto si formerebbe infatti nella decomposizione del dipnone col calore.

In tale frazione si è constatata anche la presenza di acetofenone.

6) È stata constatata presenza di trifenilbenzolo simmetrico anche in alcune frazioni contenenti dipnone (distillato a pressione ordinaria), dopochè erano state lasciate a sè diverso tempo.

7) Dalla frazione 300°-370°, contenente in massima parte dipnone, e anche da frazione inferiore a 250°-300°, si ebbe dopo un po' di tempo dacchè erano preparate, separazione di una caratteristica sostanza insolubile nei principali solventi organici, ad alto punto di fusione (273° circa).

Di tale composto, con molta probabilità identico a quello ottenuto dal Delacre nel trattamento di acetofenone con zinco-etile, e che egli fu portato a ritenere un composto volatile di zinco, non abbiamo potuto eseguire analisi a causa della esigua quantità di prodotto.

Per quanto riguarda il comportamento generico dell'idruro con i diversi chetoni studiati rimane dalle nostre precedenti e presenti ricerche stabilito che l'idruro di calcio manifesta notevole energia come mezzo di condensazione, mentre non ha sensibile azione riducente.

Esso esplica principalmente la sua azione quando il carbonile sia unito al gruppo $-CH_3$, analogamente al carburo di calcio.

Pisa. — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Settembre 1925.

BONINO G. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. - X. Sull'influenza delle azioni intermolecolari sulla forma delle bande ultrarosse di assorbimento nei liquidi.

In un recente lavoro sperimentale sullo spettro ultrarosso di alcuni composti liquidi del carbonio, J. Ellis ([1]) trovà che, per la spiegazione delle forme delle bande di assorbimento studiate, non è sufficiente la teoria quantica degli spettri di rotazione e vibrazione quale è di applicazione generale per i gas.

La costituzione quindi delle bande di assorbimento infrarosse dei liquidi dovrebbe essere distinta da quella dei gas, e tale distinzione si dovrebbe ricercare in un qualche carattere fondamentale che distingua i due stati e che possa avere influenza sui fattori che determinano la data banda di assorbimento.

Da oltre un anno io avevo già trattato sommariamente tale questione ([2]), proponendomi appunto di studiare l'azione che potevano avere sulla posizione e sulla forma delle bande di assorbimento delle sostanze liquide le azioni intermolecolari che si esercitano appunto nello stato liquido in modo diverso tra i diversi gruppi delle molecole in movimento del liquido stesso. Che tali azioni avessero una spiccata influenza sulla forma delle bande di assorbimento, riusciva evidente da tutto un complesso di fatti sperimentali a cui accennavo nel lavoro citato. In quest'ultimo anno a tale serie di fatti sperimentali si sono aggiunte alcune interessanti esperienze di G. Scheibe ([3]) già comunicatemi amichevolmente dallo Scheibe stesso sulla variazione della forma delle bande di assorbimento di composti organici in soluzione in diversi solventi. Tali ricerche mettono appunto in rilievo la dipendenza anche delle bande ultraviolette dalle azioni intermolecolari che si esercitano allo stato liquido. In questa nota mi propongo quindi di dimostrare come lo spettro di assorbimento non solo ultrarosso ma anche ultravioletto di una sostanza allo stato liquido possa essere influenzato dalle azioni intermolecolari.

* * *

Consideriamo per es., un atomo di idrogeno capace di oscillare attorno alla sua posizione di equilibrio impostagli dal legame con un

([1]) Phys. Rew., 23, 748 (1924). ([2]) Questa Gazzetta, 54, 457-485 (1924).
([3]) Ber., 1330 (1924); 58, 586 (1925).

atomo di carbonio in una molecola di un composto liquido. Il legame tra i due atomi risulterà dall'equilibrio tra le forze di repulsione dei due nuclei atomici e le forze attrattive che eserciterà sui due nuclei uno speciale sistema di elettroni.

Bohr sviluppò già da tempo questa idea perciò che riguarda la molecola dell'idrogeno supponendo che il sistema che esercita l'attrazione sui due nuclei sia costituito da un anello di due elettroni che si muovano in un'orbita circolare in un piano perpendicolare alla retta congiungente i due nuclei dell'idrogeno che formano la molecola. In tale modo Bohr ([1]) poteva calcolare che la forza risultante agente sui nuclei, si esprime con:

$$Q = \frac{2e^2x}{(x^2+y^2)^{3/2}} - \frac{e^2}{4x^2}$$

($2x$ distanza fra i due nuclei, y raggio dell'anello di elettroni, e carica dell'elettrone). I due nuclei sono in equilibrio per valori di $x = b$ e $y = a$ tali che:

$$b = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Come mostra Bohr spostando uno dei nuclei della propria posizione equilibrio lo stesso viene sollecitato da una forza:

$$|Q| = \left[\frac{e^2}{a^3} H\right] |X|$$

dove X è lo spostamento del nucleo dalla posizione di equilibrio, H una funzione del rapporto:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x}.$$

Bohr deduce quindi in prima approssimazione che il nucleo può muoversi eseguendo delle oscillazioni armoniche la cui frequenza è:

$$\nu = 1{,}91 \times 10^{14} = 191 \times 10^{12}.$$

([1]) *Bohr*, On the Constitution of atoms und molecules Phyl. Mag., p. 855 (1913).

Bohr osserva che però a questa frequenza non corrisponde un assorbimento nell'idrogeno gassoso ma si potrebbe obbiettare che la frequenza fondamentale (oberbande) dell'idrogeno legato al carbonio nelle molecole è [5]:

$$\nu = 177,5 \times 10^{12}$$

numero che concorda abbastanza al precedente se si considera l'ordine di approssimazione del calcolo di Bohr. Ad ogni modo potremo considerare che nei gruppi CH l'idrogeno sia legato al carbonio da un sistema analogo di elettroni e dall'esame del modello di Bohr potremo concludere:

a) che l'equazione del movimento dell'atomo di idrogeno è in prima approssimazione della forma:

$$m\ddot{X} = - k^2 mX$$

b) che il coefficiente k^2 che nel caso del modello di Bohr era:

$$mk^2 = \left[\frac{e^2}{a^3} H\right]$$

è una funzione della configurazione del sistema di elettroni che costituiscono il legame tra i due atomi;

c) in particolare dovendo considerare tale legame come formato da un sistema di elettroni moventesi in determinate orbite nello spazio dovremmo concludere che una deformazione qualsiasi di tali orbite porterà una variazione della forza di legame ovverosia una variazione della quantità k.

Quindi dato che dalle variazioni quantiche dall'oscillatore costituito dai due atomi riuniti in una molecola siano originate le bande ultrarosse di assorbimento e dalle analoghe variazioni del sistema di elettroni che i due atomi unisce, siano originate le bande ultraviolette relative al legame chimico in questione potremo concludere che una deformazione del sistema elettronico che unisce i due atomi, porterà delle variazioni sia nello spettro ultravioletto sia nello spettro ultrarosso caratteristico del legame stesso.

Introduciamo in questo punto l'influenza delle azioni intermolecolari sull'oscillatore C-H preso per es. Come si sono considerate di natura elettrica le forze di legame tra i due atomi, potremo considerare

(5) *Ellis*, loc. cit.

pure di tale natura le azioni che le molecole circonvicine esercitano nel liquido sull'atomo di idrogeno preso in considerazione. Del resto già Stark ([6]) considera tali azioni, che si svolgono tra le molecole allo stato liquido come di natura elettrostatica e dipendenti dal così detto « campo degli elettroni di valenza », dei gruppi atomici impegnati nelle azioni stesse.

Senza dover porre all'uopo speciali ipotesi, e riserbandomi di ritornare su questo argomento, dovremo considerare quindi il sistema di elettroni costituente il legame tra i due atomi CH come sotto l'azione di un campo elettrico. Il problema si potrebbe porre così: come si muove un sistema dato di elettroni sotto l'influenza di due cariche nucleari (del C e dell' H) e di un campo elettrico variabile d'intensità istantanea R (campo delle azioni intermolecolari sul CH ?). Una trattazione quantitativa porterebbe a notevoli difficoltà; ma sarebbe in certo qual modo analoga alla trattazione del caso più semplice dell'effetto del campo elettrico sulle orbite elettroniche nell'atomo di idrogeno (effetto Stark). Analogamente a quanto si dimostra per quest'ultimo fenomeno si dovrà giungere a questa conclusione che cioè vengono deformate dal campo così introdotto le orbite descritte dagli elettroni effettuanti il legame CH. La configurazione di detto sistema di elettroni dovrà subire delle variazioni corrispondentemente alle variazioni del campo costituente la risultante delle azioni intermolecolari sul legame CH.

Si potrebbe quindi, come come conseguenza del variare delle azioni intermolecolari, prevedere delle variazioni nelle manifestazioni spettrali sia ultraviolette sia ultrarosse del gruppo CH preso per esempio. Il variare delle azioni intermolecolari potrà dipendere per es., dalla concentrazione del liquido esaminato, dalla natura del solvente, dalla presenza di altre sostanze disciolte, ecc. Lasciando per ora lo studio di tale effetto sulla parte ultravioletta dello spettro mi è possibile studiare le variazioni che può subire una banda ultrarossa per effetto delle azioni intermolecolari.

Riferendoci per semplicità all'esempio del gruppo CH, per quanto si era già concluso in precedenza, alla deformazione della configurazione del sistema di elettroni effettuanti il legame CH, deformazione provocata dal variare continuo delle azioni intermolecolari che si esercitano nel liquido sul CH stesso, dovrà seguire una variazione di k nell'equazione del moto dell'atomo di idrogeno preso in considerazione:

$$(1) \quad m\ddot{X} = -mk^2X$$

([6]) *Starck*, Atomdynamic, 2, 125 (1925).

Per ciò che riguarda il movimento di quest'atomo quindi potremo ritenere che la variazione delle azioni intermolecolari porti delle variazioni nel coefficiente k dell'equazione soprascritta. Dunque lo studio del movimento dell'atomo di idrogeno sotto l'azione delle forze intermolecolari siporterà allo studio del movimento di un punto-massa sottoposto all'azione di una forza variabile della forma (1) dove k può variare rispetto al tempo.

* * *

Introduciamo ora la teoria dei quanta. Supponiamo assente qualsiasi azione intermolecolare. Allora k sarà costante (k_0) e l'oscillatore, supposto formato da un atomo d'idrogeno legato nella molecola, passando da una configurazione stabile caratterizzata dal numero quantico *n* ad un altra caratterizzata (per il principio di corrispondenza) dal numero quantico (n + I) assorbirà una radiazione di frequenza:

$$\nu_0 = \frac{W_{n+1} - W_n}{h} = \frac{W_n}{nh}$$

essendo W_n l'energia totale dell'oscillazione corrispondente al numero quantico *n*. Se intervengono invece delle azioni intermolecolari nel senso sopraesposto, k varierà secondo la variazione delle stesse, come è pienamente supponibile in modo causale ed abbastanza lento rispetto alle fasi del moto oscillatorio. Si può dimostrare [7] in tal caso che:

$$\frac{2\overline{W_{cin}}}{\nu} = \text{cost.}$$

[7] Per dimostrare rapidamente tale relazione, ricordo l'equazione generale del moto che ci interessa:

$$(1) \qquad m\ddot{X} = -mk^2X$$

se k è, per es., uguale a k_1 la soluzione dell'equazione (1) sarà:

$$X = A_1\text{Sen}(k_1t+C_1)$$

se k varia ed assume un secondo valore k_2 la nuova soluzione dell'equazione (1) sarà:

$$X = A_2\text{Sen}(k_2t+C_2)$$

Dunque, se k varia rispetto al tempo, si potrà concludere che la soluzione generale dell'equazione (1) sarà:

$$(2) \qquad X = A\text{Sen}(kt+C)$$

dove $\overline{W_{cin}}$ è l'energia cinetica media dell'oscillatore durante un intero periodo, ν la frequenza meccanica dello stesso. Cioè:

---

dove A, k e C variano al variare del tempo. Dalla (2) si avrà derivando due volte rispetto al tempo:

$$\ddot{X} = -\left[A\left\{\frac{d}{dt}(kt+C)\right\}^2 - \ddot{A}\right]\mathrm{Sen}(kt+C) + $$
$$+\left[A\frac{d^2}{dt^2}(kt+C)+2\dot{A}\frac{d}{dt}(kt+C)\right]\cos(kt+C)$$

Paragonando la (3) con la (1) e ricordando che:

$$\mathrm{Sen}(kt+C) = \frac{X}{A}$$

ne verrà che affinchè la (3) e quindi la (2) possano soddisfare la (1) occorrerà che:

$$(4) \quad \left[A\frac{d^2}{dt^2}(kt+C)+2\dot{A}\frac{d}{dt}(kt+C)\right] = 0 \quad \text{e}$$

$$(5) \quad \left[A\left\{\frac{d}{dt}(kt+C)\right\}^2 - \ddot{A}\right] = \frac{Ak^2}{m}$$

ma la (4) non è altro che la derivata di:

$$A^2\frac{d}{dt}(kt+C) = \mathrm{cost}$$

per cui si ha:

$$A^2k = \mathrm{cost}$$

e poichè:

$$k = 2\pi\nu \quad \text{avremo} \quad 2\pi A^2\nu = \mathrm{cost} \qquad (6)$$

Si sa d'altra parte (vedi, per es., *Guillett*, Propriétés cinematiques fondamentales des vibrations, Ganthier-Villars. Paris 1913) che l'energia cinetica media durante di un periodo di un oscillatore armonico è uguale alla metà dell'energia totale W di vibrazione dell'oscillatore stesso.

Perciò:

$$W = \frac{1}{2}mA^2k = 2\overline{E_{cin}} = 2mA^2\pi^2\nu^2$$

da cui:

$$\frac{2\overline{E_{cin}}}{\nu} = 2mA^2\pi^2\nu$$

ma per la:

$$(6) \quad 2\pi A^2\nu = \mathrm{cost}$$

e d'altra parte $m = \mathrm{cost}$ per cui in generale:

$$\frac{2\overline{E_{cin}}}{\nu} = \mathrm{cost}$$

$$(1) \qquad \frac{2\overline{W_{cin}}}{\nu}$$

è un invariante adiabatico rispetto alle variazioni di k; ma sappiamo che ([8]):

$$(2) \qquad \frac{2\overline{E_{cin}}}{\nu} = \oint p dX = nh$$

dove p è la quantità di movimento dell'oscillatore n il numero quantico dello stesso e h la costante Planck.

Dalla (2) abbiamo cioè il valore della costante indicata nella precedente equazione. Dunque la variazione di k e perciò della frequenza meccanica ν dell'oscillatore può avvenire sotto la condizione (2) senza che vari il numero quantico n. Per il principio di corrispondenza la frequenza delle radiazioni assorbite dall'oscillatore studiato sotto l'influenza delle azioni intermolecolari sarà:

$$\nu = \frac{2\overline{E_{cin}}}{nh}$$

se si indica con $\overline{E_{ocin}}$ l'energia cinetica media dell'oscillatore in corrispondenzo di $k = k_0$ (assenza di azioni intermolecolari) e con

$$\Delta E = 2\overline{E_{cin}} - 2\overline{E_{ocin}}$$

potremo anche scrivere:

$$\nu = \frac{2\overline{E_{ocin}}}{nh} + \frac{\Delta E}{nh}$$

e ricordando che:

$$\frac{2\overline{E_{ocin}}}{nh} = \nu_0$$

si avrà:

$$\nu = \nu_0 + \frac{\Delta E}{nh}$$

Poichè le azioni intermolecolari fra molecole in movimento in un liquido si possono ritenere come casualmente variabili rispetto ad una

([8]) V. Sommerfeld Atomb. u. Spektrall, T. I, p. 243 (trad. franc.).

singola molecola, dato il numero enorme di molecole che abbiamo in presenza allorquando sperimentiamo una sostanza, potremo sempre supporre che per un liquido in equilibrio fisico-chimico i valori possibili di ΔE siano distribuiti fra le molecole secondo una data legge statistica. Considereremo allora il valore medio di tale quantità e lo indicheremo con M. Allora porremo:

$$\Delta E = M + \Delta_M$$

dove Δ_M è lo scarto della variabile ΔE dal suo valore medio. Quindi per il dato oscillatore:

$$\nu = \nu_o + \frac{M}{nh} \pm \frac{|\Delta_M|}{nh}$$

ed ancora scriveremo:

$$\nu_o + \frac{M}{nh} = \nu_m$$

dove ν_m sarà appunto la frequenza relativa al valore medio di ΔE per cui:

$$(3) \quad \nu = \nu_m \pm \Delta\nu$$

se poniamo:

$$\Delta\nu = \pm \frac{|\Delta_M|}{nh}$$

Cioè l'oscillatore considerato potrà assorbire delle radiazioni ultrarosse in una banda continua attorno alla frequenza ν_m *La energia di tale oscillatore ad ogni istante sarà data dalla somma di due termi. Il primo termine pari a* $2\overline{E_{ocin}}$ *relativo all'energia dell'oscillatore supposto isolato. Il secondo termine* ΔE *che si può definire come un termine dell'energia intermolecolare relativa al dato atomo e gruppo atomico.*

Stabilita la possibilità di un allargamento della banda spettrale ultrarossa per effetto delle azioni intermolecolari ci si può chiedere: nel caso in cui questa fosse praticamente l'unica causa che provoca l'allargamento della banda spettrale come possiamo noi ricavare dal risultato ottenuto una relazione che ci dia la forma della banda stessa? A questo quesito ho già dato in altri lavori una risposta basandomi su un risultato analogo ottenuto però con un ordine di ragionamenti assai meno generali di quelli sviluppati nel presente lavoro.

Però volendo estendere in tale senso la portata del risultato ottenuto coll'equazione (3) occorrerebbe introdurre delle nuove ipotesi sui rapporti che possono intercedere fra una variazione quantitica di un oscillatore ed il valore dell'energia intermolecolare che ad esso compete.

Ma dell'esame dell'ipotesi che si possono a tale proposito formulare, delle conseguenze alle quali ciascuna di esse può portare, delle possibili conferme sperimentali delle stesse, farò oggetto di un prossimo lavoro.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Dicembre 1925.

BONINO G. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. — XI. Sulla banda doppia degli alcool a 3,0-3,4μ.

In una serie di precedenti lavori [1] ho potuto dimostrare come la banda di assorbimento con massimo a circa 3,4μ presentata nello spettro ultrarosso dai composti contenenti il gruppo C-H sia da attribuirsi ad oscillatori costituiti da atomi di idrogeno legati al carbonio.

Tale dipendenza era messa in rilievo anche dall'andamento quantitativo del massimo di assorbimento in serie omologhe di composti.

Si poteva osservare infatti, sia dai valori della bibliografia, sia dai valori sperimentali misurati nelle mie esperienze, che il coefficiente molecolare massimo di assorbimento della detta banda aumentava secondo una data legge, che io interpolavo con una funzione logaritmica, coll'aumentare del numero di atomi di idrogeno presenti nella molecola.

L'aumento di un atomo di idrogeno nella molecola non porta un incremento costante nel coefficiente massimo di assorbimento, quindi non si può parlare in senso stretto di additività dell'assorbimento riferendoci al solo massimo della banda, ma ciò non toglie che in generale all'aumento nella molecola del numero degli elementi che provocano l'assorbimento si verifichi un aumento del coefficiente molecolare di assorbimento.

[1] Vedi tutta una serie di lavori sia in Atti Società Ligustica Scienze e Lettere sia in Gazzetta Chimica Italiana dal 1922 al 1925.

* * *

Tutte le sostanze contenenti il gruppo OH presentano una banda distinta con massimo a circa 3μ banda che gli autori attribuiscono all'ossidrile senza specificare ulteriormente. Esiste però una confusione piuttosto notevole in ciò che concerne l'andamento dell'intensità del massimo di assorbimento per la detta banda rispetto al numero degli ossidrili esistenti in molecola. Invero gli autori precedenti rivolsero in special modo le loro cure alle variazioni qualitative dello spettro ultrarosso rispetto alla costituzione chimica, e cioè cercavano di rilevare solo i possibili spostamenti dei massimi di assorbimento poco curandosi delle intensità relative [2]. Troviamo così nella letteratura, a questo proposito delle indicazioni piuttosto vaghe. Nel caso speciale della banda a 3μ attribuita all' ossidrile tale incertezza è vieppiù marcata ed ha attirato in modo speciale la mia attenzione poichè, come dirò in seguito, io trovo viceversa che i dati sperimentali esistenti nella bibliografia permettono di dare una risposta al quesito della dipendenza dell'intensità dell'assorbimento della banda a 3μ dal numero di ossidrili per molecola.

Invece per es. Lecomte [3] in un pregevolissimo e recente suo lavoro a tale proposito crede di poter affermare che le conclusioni del lavoro di Ransohoff [4] sono che l'assorbimento non è additivo quando più ossidrili entrano nella stessa molecola e che la ripetiztone di una stessa funzione nella molecola non rende le bande più intense. Ancora in una nota più recente [5] dice lo stesso autore che per ciò che concerne i polialcool, glicol e glicerina la presenza nella molecola di più gruppi alcoolici non modifica l'andamento generale dell'assorbimento. Il contenuto di queste conclusioni mi trova d'accordo per ciò che riguarda in generale l'andamento qualitativo dello spettro (cioè la posizione delle bande). Ma invece mi trova nettamente contrario per ciò che concerne l'andamento quantitativo ovverosia l'intensità delle diverse bande. Ed è bene chiarire meglio questo punto. Le misure di Ransohoff (loc. cit.), di Weniger [6], di Lecomte (loc. cit.) ecc., sugli alcool sono espresse

(2) Tale rilievo non è però applicabile ai pregevolissimi lavori iniziati nel 1914 da Victor Henri nell'ultrarosso ed abbandonati per il sopraggiungere della grande guerra europea ed ora ripresi in modo magistrale. (3) Contribution a l'étude de L'absorption des Rayons infra Rouges per les Composès Organiques. Paris, 1924. (4) M. RANSOHOFF. Dissertation. Berlin (1896). (5) C. R., 180, 825. (6) Phys. Rev., 31, 338 (1910).

coll'assorbimento percentuale dello strato di un dato spessore di liquido. Queste misure così espresse sono tali da confermare in linea di massima un'indipenaenza tra l'intensità della banda a 3μ ed il numero di ossidrili per molecola.

Mi pare però che se si vuol mettere a confronto una misura di assorbimento con la composizione della molecola del corpo assorbente occorrerà riferire la detta misura non ad unità di spessore dello strato liquido ma bensì al numero di molecole del composto assorbente contenuto nello strato stesso. Così se vogliamo studiare la dipendenza tra il numero degli ossidrili per molecola e l'intensità della banda a 3μ per es. degli alcool, dei glicol ecc., sarà necessario esprimere le misure non con il rapporto $\frac{I}{I_0}$ delle intensità incidenti e trasmesse, bensì con uno dei coefficienti assorbimento che sono riferiti alla molecola grammo. Per es. col coefficiente ε dedotto dalla relazione $I = I_0 10^{-\varepsilon c d}$ dove d è lo spessore dello strato liquido e c la concentrazione in molecole grammi-litro della sostanza assorbente.

Ed invero esprimendo in tal modo le misure ho potuto trovare nel caso delle bande dovute al C-H una netta relazione tra l'intensità del massimo della banda ed il numero di atomi di idrogeno per molecola legati direttamente al carbonio.

Una seconda avvertenza da tener presente in questo caso, in cui dobbiamo occuparci delle manifestazioni spettrali quantitative di due gruppi distinti (CH e COH), sarà quella di paragonare valori sperimentali di composti che, all'infuori della variazione degli OH e degli H che si sta studiando, si presentino per il resto il più possibile eguali. E perciò sarà utile paragonare fra loro solo i dati relativi ad alcooli della stessa serie omologa ed aventi tutti lo stesso numero di atomi di carbonio.

Con tale direttiva già da due anni iniziai a Genova nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica di quella Università, delle ricerche su una serie di composti liquidi a funzione alcoolica che si prestava ottimamente allo scopo, e tali misure, che vennero interrotte dal mio passaggio a Bologna e che spero poter qui ultimare non appena avrò la possibilità materiale di realizzare in questo laboratorio la necessaria montatura sperimentale, non confermavano affatto la tesi dell'indipendenza del numero degli ossidrili per molecola dall'intensità del massimo di assorbimento della banda in questione. Ma non posso riferire ancora in modo completo su queste mie misure sperimentali. Perciò in questa nota riprendendo i valori sperimentali di Ransohoff (loc. cit.) dimostrerò che è erroneo credere come è ripetuto nella bibliografia,

che le conclusioni del lavòro di Ransohoff sono che l'assorbimento non varia quando più ossidrili entrano nella stessa molecola. I valori sperimentali che riporto si riferiscono ai seguenti alcooli: alcool etilico, alcool propilico normale, glicol etilenico, glicol propilenico normale, glicerina.

Tutti questi composti presentano nella zona 2,5-4μ una banda doppia di assorbimento di cui un massimo a circa 3,0μ ed un altro massimo a 3,4μ. Ricordando che i composti analoghi del carbonio ma solo idrogenati (idrocarburi) presentano in detta regione un solo massimo di assorbimento a 3,4μ circa sarà facile supporre che anche negli alcool tale massimo sia dovuto agli atomi d'idrogeno direttamente uniti al carbonio (legame C-H) mentre il nuovo massimo a 3,0μ si può, concordemente agli altri autori, attribuire all'ossidrile.

Resterebbe però a vedere se tale banda con massimo a 3μ si deve attribuire ad oscillatori costituiti da un gruppo OH uniti ad un carbonio ovvero da un atomo di idrogeno che oscilla attorno alla sua posizione di equilibrio impostagli dal legame col restante della molecola. Non affrontato per ora rale questione per la risoluzione della quale non posseggo ancora sufficiente materiale sperimentale.

In conformità a quanto ho precedentemente pubblicato sarebbe quindi da aspettarsi innanzi tutto (a parità di atomi di carbonio) una diminuzione dell'intensità del massimo a 3,4μ coll'aumentare in uno dei suddetti composti del numero degli ossidrili in molecola (e quindi col diminuire del numero di atomi di idrogeno direttamente legati al carbonio). Parallelamente ci si dovrebbe aspettare, viceversa, un aumento dell'intensità del massimo a 3,0μ che dovrebbe essere legato al numero dei gruppi ossidrili. E rilevo appunto questa speciale condizione che si verifica negli alcool a numero di atomi eguali di carbonio che ci dovrebbe importare (per la sola sostituzione di un idrogeno con un ossidrile) a variazioni inverse dell'intensità dei due massimi di assorbimento. Questa previsione mia è confermata dai valori sperimentali riferiti alla molecola grammo.

Le misure di trasmissione su ricordate vennero riportate a coefficienti di assorbimento assumendo i valori del peso specifico a temperatura ambiente e assumendo come misura unitaria di spessore lo strato di millimetri 0,013 costantemente utilizzato in tutte le misure sperimentali. Nelle tabelle seguenti sono appunto riportati i valori sia dell'assorbimento percentuale sia dei coefficienti riferiti alla molecola grammo.

Alcool etilico $CH_3.CH_2OH$

Lunghezza d'onda in μ	$\frac{I}{I_0}$	ε	Lunghezza d'onda in μ	$\frac{I}{I_0}$	ε
2.77	0.72	0.0082	3.27	0.52	0.0163
2.86	0.34	0.0259	3.35	0.275	0.0322
2.94	0.11	0.0551	3.43	0.205	0.0395
3.02	0.085	0.0615	3.50	0 365	0.0251
3 11	0.17	0.0442	3.58	0.60	0.0127
3.19	0.39	0.0235			
		Alcool propilico normale $CH_3.CH_2.CH_2.OH$			
2.70	0.91	0.0030	3.27	0.585	0.0173
2.83	0.57	0.0181	3.35	0.315	0.0374
2.92	0.22	0.0491	3.43	0.18	0.0562
3.00	0.10	0.0746	3.50	0.365	0.0326
3.06	0.115	0.0701	3.60	0.69	0.0120
3.14	0.285	0.0407			
		Glicol etilenico $CH_2OH.CH_2OH$			
2.70	0.83	0.0044	3.19	0.13	0 0496
2.83	0.12	0.0515	3.30	0.28	0.0302
2.88	0.07	0.0647	3.35	0.26	0.0322
2.94	0 06	0.0692	3.43	0.215	0.0374
3.02	0.055	0.0706	3.50	0.295	0.0296
3.08	0.075	0.0631	3.58	0.52	0.0159

Glicol propilenico $CH_2OH.CH_2.CH_2OH$

λ in μ	$\frac{I}{I_0}$	ε	λ in μ	$\frac{I}{I_0}$	ε
2.70	0.88	0.004	3.17	0.125	0.0654
2.77	0.655	0.0133	3.30	0.325	0.0353
2.86	0.11	0.0699	3.35	0.25	0.0436
2.92	0.07	0.0837	3.43	0.19	0.0524
3.00	0 06	0.0886	3.50	0.31	0.0361
3.08	0.08	0.0795	3.62	0.605	0.0151
		Glicerina $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$			
2.70	0.90	0.0033	3.02	0.055	0.0920
2.83	0.22	0.048	3.11	0.075	0 0821
2.92	0.09	0.0763	3.19	0.14	0.0623

Riassumo nella seguente tabella i coefficienti massimi di assorbimento a 3μ circa (banda dell'ossidrile) per ciascuna delle due serie (bicarbonica e tricarbonica) di alcool.

A). **Serie bicarbonica banda relativa all' OH**

Composto	numero di ossidrili	ε
$CH_3.CH_2.OH$	1	0.0615
$CH_2.OHCH_2.OH$	2	0.0706

B). **Serie tricarbonica**

Composto	numero di ossidrili	ε
$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	1	0.0746
$CH_2.OH.CH_2.CH_2 OH$	2	0.0886
$CH_2OH.CH.OH.CH_2OH$	3	0.0920

Si può dunque concludere nettamente che a parità di atomi di carbonio l'introduzione nella molecola di un nuovo ossidrile porta un aumento nell'intensità del massimo della banda a 3μ circa. Questa conclusione potrebbe anche interpretarsi come una delle ragioni sperimentali per attribuire all'ossidrile la banda a 3μ. Viceversa i coefficienti massimi della banda a 3,4μ diminuiscono nelle stesse serie:

A). **Serie Bicarbonica**

Composto	numero di H legati al C	ε
$CH_3.CH_2.OH$	5	0.0395
$CH_2.OH.CH_2.OH$	4	0.0374

B). **Serie Tricarbonica**

Composti	numero di H legati al C	ε
$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	7	0.0562
$CH_2OH.CH_2CH_2OH$	8	0.0524

Dunque la sostituzione di un idrogeno legato direttamente al carbonio porta una diminuzione nel massimo della banda a 3,4μ. Questa conclusione aggiunge ancora una alle numerose conferme della dipendenza tra l'intensità del massimo a 3,4μ circa ed il numero di atomi d'idrogeno legati nella molecola direttamente al carbonio. Un piccolo scarto però si osserva tra il valore dell'intensità del massimo a 3,4μ del glicol propilenico e della glicerina. Infatti il valore relativo del glicol propilenico dovrebbe essere superiore a quello della glicerina che ha un idrogeno di meno legato direttamente al carbonio. Viceversa il valore che si calcola per la glicerina è leggermente superiore a quello del glicol propilenico. È bene però notare che mentre tutti gli altri prodotti usati da Ransohoff (loc. cit. pag. 14) gli erano stati forniti espressamente da Kahlbaum con tutte le garanzie del caso, il glicol gli era stato preparato da un laureando in chimica in via di amicizia. Ora potrebbe ben darsi che quasto glicol non fosse molto puro e che da ciò dipendesse la pur piccola differenza che si osserva. Ad eliminare quindi questa minima differenza si potrebbero ripetere le misure su un glicol propilenico normale di purezza ben conosciuta. Ma su tale ricerca riferirò in una prossima nota.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Dicembre 1925.

BONINO G. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. — XII. Sulla forma delle bande degli alcool in relazione al numero ed alla posizione degli ossidrili nella molecola.

In una nota precedente sullo spettro ultrarosso di assorbimento degli alcool e dei glicol ho rilevato come l'intensità del massimo della banda a 3μ circa attribuita all'ossidrile aumenti coll'aumentare del numero di ossidrili nella molecola e come sia inesatto l'asserire che la ripetizione nella molecola di una stessa funzione (che provoca una data banda) non renda la banda stessa più intensa. Ma i dati sperimentali pubblicati nella stessa nota mettono ancora in rilievo delle notevoli particolarità circa le relazioni esistenti tra la forma delle dette bande ed il numero e la posizione degli ossidrili contenuti nella molecola della sostanza assorbente.

Mi riferisco in modo particolare alla banda con massimo a 3μ attribuita all'ossidrile sia perchè questa banda è più marcata negli spettri degli alcool pubblicati che non quella relativa al CH e si presenta quindi molto meglio alla considerazione della forma, sia perchè i rilievi seguenti portano un nuovo contributo alla conoscenza della dipendenza tra l'andamento di dette bande ed il numero e la posizione degli ossidrili nella molecola.

Dunque tracciando le curve di assorbimento degli alcool riferendo le misure alla molecola grammo, si osserva per ciascuna serie di composti a numero eguale di atomi di carbonio che l'ntroduzione di un nuovo ossidrile nella molecola porta ad un allargamento delle bande con massimo a 3μ circa (banda dell'ossidrile) il fatto si osserva nettamente nei diagrammi che ho tracciati coi valori pubblicati nella precedente nota, sia confrontando l'alcool etilico col glicol etilenico sia l'alcool propilico col glicol propilenico. Assumendo come misura della larghezza della banda la differenza tra le lunghezze d'onda corrispondenti ad un coefficiente di assorbimento che sia la metà del massimo (ciò che corrisponde approssimativamente alla costante g delle note formule di Ketteler-Helmoltz [1]) possiamo riportare numericamente nelle tabelle seguenti le osservazioni sopradette.

[1] Vedi per es. Henri e Études de Photochemie. Paris, 120 (1919).

A) **Serie bicarbonica**

Composto	Larghezza della banda
$CH_3.CH_2.OH$	0,30
$CH_2.OH.CH_2.OH$	0,47

B) **Serie tricarbonica**

Composto	Larghezza della banda
$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	0,260
$CH_2.OH.CH_2.CH_2.OH$	0,405
$CH_2.OH.CH.OH.CH_2.OH$	0,410

L'introduzione di un ossidrile in un carbonio primario porta dunque una variazione di 0,17μ nella serie bicarbonica e di 0,145μ in quella tricarbonica. Viceversa l'introduzione di un ossidrile nel carbonio secondario del glicol propilenico porta una variazione assai più piccola direi quasi trascurabile.

D'altra parte osservo che a parità del numero di ossidrili per molecola (glicol etilenico e glicol propilenico) la banda è più larga nel caso in cui i due ossidrili siano vicini tanto che è più larga la banda relativa al glicol etilenico che non quella relativa al glicol propilenico. Sarebbe ora assai interessante poter eseguire delle misure sul glicol propilenico $CH_2OH.CHOH.CH_3$ per stabilire l'influenza dell'ossidrile al carbonio secondario sia nei riguardi dell'andamento del massimo di assorbimento a 3μ circa, sia nei rapporti dell'allargamento della banda stessa. Ma su tali misure in parte già iniziate a Genova riferirò non appena mi troverò nelle condizioni di poterle ultimare.

Fig. 1.

$\varepsilon \times 10^{29}$

$CH_2OH \cdot CH_2OH$

LUNGHEZZA D'ONDA IN μ

Fig. 2.

$\varepsilon \times 10^{9}$

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$

LUNGHEZZA D'ONDA IN μ

Fig. 3.

$\varepsilon \times 10^2$

$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9

2.5 2.6 2.7 2.8 2.9 3.— 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6 3.7 3.8 3.9 4.—

LUNGHEZZA D'ONDA IN μ

Fig. 4.

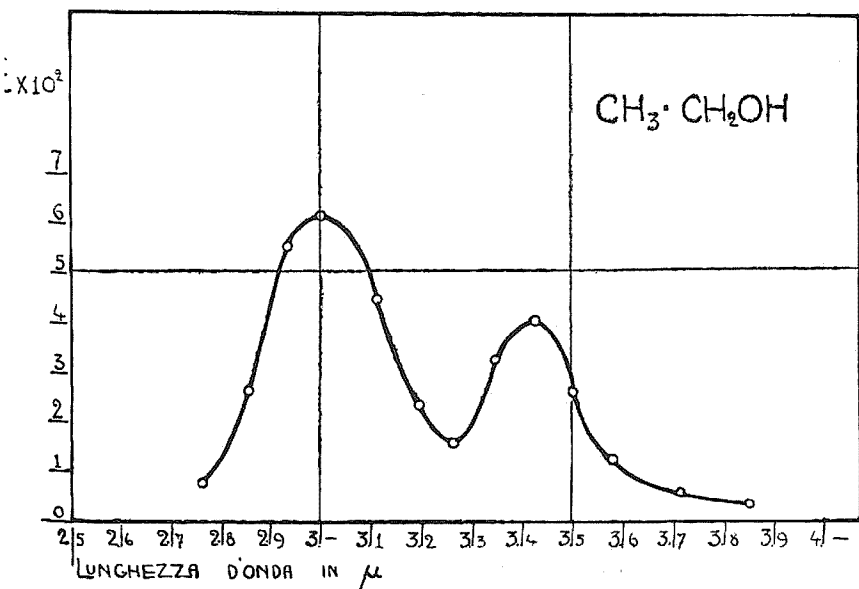
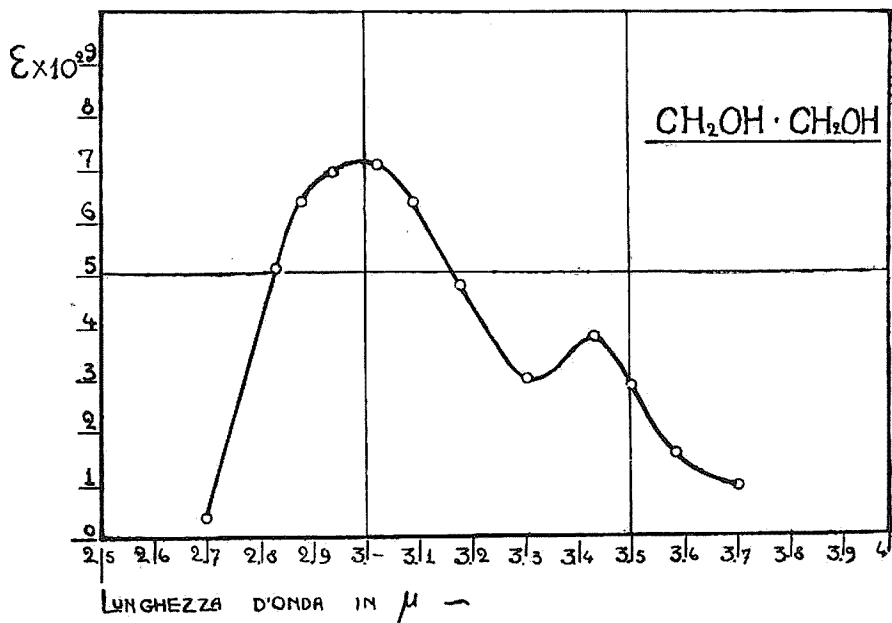
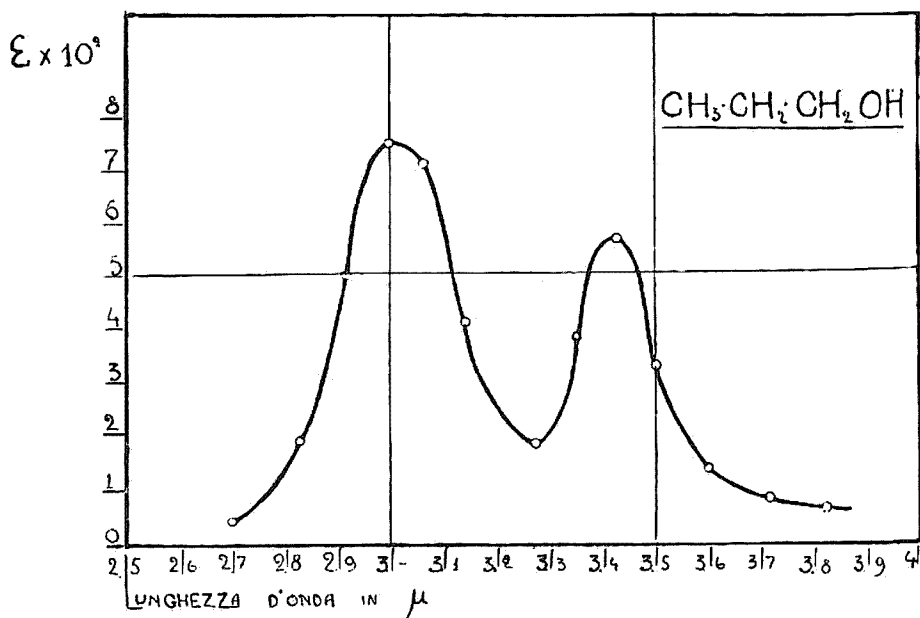
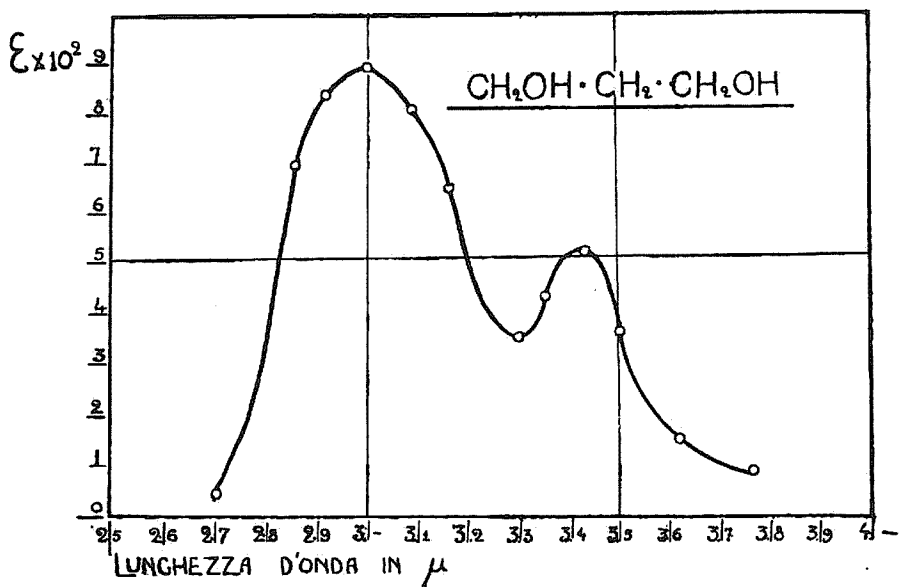
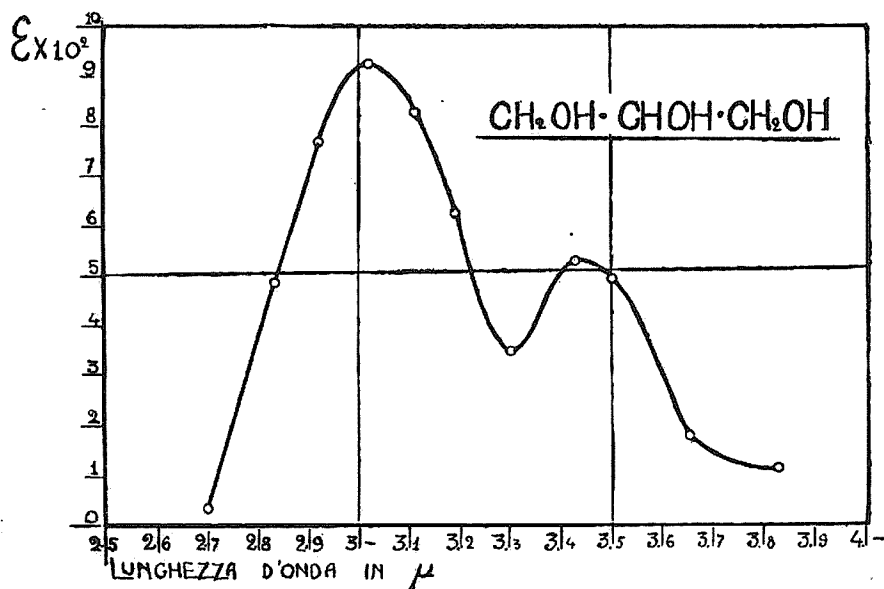
$\varepsilon \times 10^2$

$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

2.5 2.6 2.7 2.8 2.9 3.— 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6 3.7 3.8 3.9 4.—

LUNGHEZZA D'ONDA IN μ

Fig. 5.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Dicembre 1925.

BONINO G. B. e RAGAZZI I. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. — XIII. Sull'andamento dei coefficienti di assorbimento riferibili al CH nelle bande degli alcool.

In un lavoro precedente ho mostrato come sia erroneo credere che la conclusione del lavoro di Ransohoff ([1]) sullo spettro di assorbimento degli alcool, sia che l'introduzione successiva di ossidrili nella molecola di un alcool monovalente non alteri affatto l'intensità della banda a 3μ circa attribuita appunto all'ossidrile. Gli alcool mostrano tra 2,5 e 4μ una banda doppia con un massimo di assorbimento a 3,0μ ed un altro a 3,4μ. Si potrebbe interpretare questa banda doppia o come un unica banda a due teste riferibile alle variazioni di quanti di vibrazione e rotazione di un unico oscillatore per cui non si verifichi la variazione 0→1 del numero quantico di rotazione ([2]) (come accade nelle così dette bande doppie dei gas, esempio: HCl). In questo caso si potrebbe supporre che l'insufficienza di dispersione nascondesse la struttura discontinua delle due parti della banda doppia. Ma si potrebbe anche interpretare questa banda doppia come formata da due bande semplici vicine ma indipendenti e relative a due oscillatori diversi esistenti nella molecola. A conferma di questa seconda ipotesi sta il fatto che uno dei massimi della doppia banda degli alcool nella zona su descritta coincide col massimo della banda che ho dimostrato ([3]) essere originata da oscillatori formati da atomi di idrogeno legati direttamente al carbonio mentre l'altro massimo (quello attribuito all'OH) corrisponde alla posizione di massimo assorbimento di una banda che l'acqua presenta nella stessa parte dello spettro ultrarosso ([4]). Dunque si sarebbe tratti ad avvalorare che la banda doppia degli alcool sia formata da due bande distinte una delle quali con (massimo a 3,4μ circa) relativa ad oscillatori costituiti da atomi di idrogeno legati direttamente al carbonio e l'altra (con massimo a 3,0μ circa) relativa ad oscillatori costituiti da un ossidrile legato ad un carbonio oppure, meglio, da un atomo d'idrogeno ossidrilico: alternativa quest'ultima sulla quale ritornerò in un prossimo lavoro.

([1]) Dissertation, Berlin (1896). ([2]) V. p. es. Sommerlfeld Atombau u. Spektr. Linien tr. Franc., pag. 503. ([3]) Questa Gazzetta, 55. 576 (1925). ([4]) V. Coblentz. Investig. of. Infr. Spectr. Carnegie Inst. (1905).

La seconda ipotesi è confermata anche dal fatto che a parità del numero degli atomi di carbonio, i coefficienti massimi delle due bande, sostituendo atomi di idrogeno con ossidrili, variano nel senso di un aumento per ciò che concerne il massimo di assorbimento a 3,0μ (banda dell'ossidrile) e nel senso di una diminuzione per il massimo a 3,4μ (banda del CH),

Queste regolarità vennero documentate in un lavoro precedente. Unica eccezione si riscontrava nel massimo a 3,4μ (banda del CH) del glicolpropilenico la cui intensità era quasi coincidente (ma leggermente maggiore) con quella relativa al massimo della glicerina mentre quest'ultima sostanza possiede un atomo di idrogeno legato direttamente al carbonio di meno del glicol propilenico. Nel lavoro citato accennavo appunto all'opportunità di ripetere le misure eseguite da Ransohoff sul glicol propilenico normale e di tali misure da me in parte eseguite a Genova riferisco nella presente nota.

DISPOSITIVO SPERIMENTALE.

Le misure sugli alcool vennero eseguite da Ranshoff nello spettro ultrarosso usando un apparecchio molto dispersivo a prisma di fluorite e con tali mezzi l'Autore citato riesce a separare nettamente le due parti della banda a 3,0 e 3,4μ che ci interessa. Anche recentemente Lecomte usa il prisma di fiuorite per separare le due parti della banda doppia degli alcool. Non è però da credere che detta banda non si possa risolvere anche con un prisma di salgemma che, come è notorio, ha nella regione di 3 3,5μ una dispersione circa metà di quella della fluorite.

Effettivamente le misure di Coblentz [5] (piccolo spettrometro), di Henri [6] e del Lecomte [7] stesso eseguite sugli alcool usando prisma di sal gemma non riescono a mettere in evidenza le due teste della doppia banda degli alcool. Ma una serie di misure eseguite da Coblentz [8] su composti a funzione alcoolica con prisma di sale e con specchi spettrometrici di una lunghezza focale doppia di quella relativa all'ordinario spettrometro usato, mettevano nettamente in evidenza i due massimi a 3,0 e 3,4μ circa ; nonchè la forma delle due bande in questione.

Però per mettermi nelle condizioni necessarie per poter separare coi miei mezzi sperimentali le due teste della banda degli alcool, ho dovuto restringere le fessure spettrometriche, fino ad una apertura equi-

[5] loc. cit. [6] Études de Photochimie. Paris. (1919). [7] Contrib a l'ètude etc., Paris (1924). [8] loc. cit.

valente a meno di 2', fatto questo che diminuiva in modo notevole la quantità di energia che cadeva sulla pila termoelettrica dello spettrometro. Onde ovviare a questo inconveniente ho impiegati 3 mezzi:

a) ho aumentato l'intensità della sorgente delle radiazioni sostituendo la lampada di Nernst da 0,7-0,8 amp. con un altra lampada di Nernst a doppio filamento nella quale potevo far circolare da 1,7 a 1,8 amp.:

b) ho diminuito lo spessore dello strato liquido fino a meno di un centesimo di millimetro;

c) ho aumentato la sensibilità del rivelatore.

Per poter diminuire lo spessore dallo strato liquido ho costruito una cella di assorbimento nel seguente modo: due vetrini coprioggetti di cm. 4 × 3 circa venivano sovrapposti inserendo fra gli stessi un filo ad U di platino dello spessore di meno di un centesimo di millimetro. I due vetrini erano sovrapposti, in modo tale da non ricoprirsi perfettamente perchè uno di essi era più corto dell'altro di circa $^1/_2$ mm. Con questi due vetrini accoppiati veniva formata una parete di una delle solite celle già descritte ([9]) tenendo tutte le parti pressate insieme mediante un sistema apposito di molle. In detta cella si versava il liquido da esaminare in modo che formasse uno straterello di circa 3-4 mm. sul fondo tale da lasciar libero passaggio ai raggi. Ma attraverso alla fessura lasciata dal vetrino coprioggetti più corto il liquido saliva per capillarità tra i due vetrini frapponendo così ai raggi uno strato di meno di $^m/_m$ 0,01 circa. Questo tipo di cella presentava il vantaggio di popoter utilizzare degli strati assai piccoli di liquido pur essendo la quantità totale della sostanza posta nella cella diverse centinaia di volte superiore di quella che cade sotto i raggi. Fatto questo che ci metteva più al sicuro sia contro possibili inquinazioni del liquido sia contro un troppo rapido riscaldamento dello stesso. Per evitare meglio tale riscaldamento il corpo laterale della cella era costituito da una relativamente forte massa metallica che ci garantiva un buon scambio di calore coll'ambiente esterno tenuto a temperatura costante.

L'aumento della sensibilità del rivelatore l'ho ottenuta sostituendo il quadro mobile del galvanometro di resistenza alquanto superiore a qnella della pila termoelettrica con avvolgimento appositamente costruito e di una resistenza eguale a quella della termopila e sostituendo la sospensione metallica con una a à filo di quarzo stabilendo in modo opportuno i contatti col quadro mobile. Il galvanometro così trasformato possedeva una sensibilità spiccatamente superiore ma la lunghezza della

([9]) Questa Gazzetta (1923).

sospensione portava si che le indicazioni fossero assai lente fatto questo che rendeva estremamente lunghe e penose le misure.

Ho dovuto anche premunirmi contro le possibili azioni d'indole termoelettrica nei contatti delle giunzioni ed ho ridotto al minimo la resistenza delle stesse. Tale dispositivo mi permetteva di studiare la banda doppia degli alcool.

Preparazione del glicol propilenico normale (trimetilenglicol). — Ho seguito in tale preparazione il metodo classico di Reboul ([10]) dal bromuro di propilene normale. Questo prodotto venne preparato secondo le indicazioni di Erlenmeyer ([11]) trattando il bromuro di allile con acido bromidrico gassoso in speciali condizioni. Gr. 400 circa di bromuro di allile ottenuto per azione del tribromuro di fosforo sull'alcool allilico, vennero posti in diversi tubi di vetro (che si riempivano fino a due terzi della capacità) circondati da una miscela frigorifera di ghiaccio pesto e nitrato di ammonio. A questa temperatura il bromuro di allile veniva saturato con HBr gassoso preparato da bromo e naftalina secondo le indicazioni di Kostle e Bullock ([12]). I tubi venivano saldati alla lampada (sempre mantenuti in miscela frigorifera). Dopo di ciò venivano posti in un bagno di acqua che si riscaldava fino a 100° e nel quale i tubi erano mantenuti per circa 12 ore. Dopo di ciò si riaprivano i tubi e si saturava il liquido raffreddato come sopra con acido bromidrico ripetendo poi il riscaldamento colle stesse modalità di prima. Dopo aver ripetuto per 3 o 4 volte questa operazione il liquido contenuto nei tubi veniva frazionato per distillazione raccogliendo la frazione che passa a 165° (a pressione ordinaria). Tale frazione costituita da 1-3-di-bromo-propano era circa gr. 135. Del rimanente liquido circa 80 gr. distillavano a circa 141-142° ed erano costituiti da 1-2-dibromopropano. L'1-3-dibromopropano veniva trasformato in glicol seguendo le indicazioni di Reboul e con un rendimento di circa 25 gr. Caratteristiche. P. E. 214°. P. spec. 1,052 a 18°.

Le misure vennero eseguite sia su questo glicol così preparato, sia su alcool propilico normale di provenienza Kalhbaum. Vennero misurati i coefficienti di assorbimento riferiti alla molecola grammo per i massimi a 3,0μ circa e 3,4μ circa e vennero fatti i rapporti per ciascun composto dei due coefficienti massimi della doppia banda. Nella tabella seguente riporto tali rapporti di fronte a quelli ricavati dalle misure di Ransohoff indicando con ε_1 il coefficiente del massimo a circa 3,0μ e con ε_2 quello relativo al massimo a circa 3.4μ.

([10]) Ann., 14, V, 491 (1978). ([11]) Ann., 197, 181 (1879). ([12]) Ann., 14, 491 (1978).

Composto	$\varepsilon^1/\varepsilon_2$ mie misure	$\varepsilon^1/\varepsilon_2$ misure di Ransohoff
$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	1.320	1.326
$CH_2.OH_2.CH_2.CH_2OH$	1.641	1.690

Mentre per l'alcool propilico normale la mia misura si può dire coincidente con quella di Ransohoft, per il glicol propilenico i due rapporti fra le misure sono alquanto diversi. La differenza è appunto nel senso di un aumento nella misura del coefficiente ε_2 (relativo all'idrogeno legato al carbonio) rispetto alla misura di Ransohoff. Ammettendo dunque nella misura di Ransohoff un piccolo errore nella determinazione di ε_2 del glicol propilenico e ritenendo esatto il rapporto delle misure da me ottenute nonchè i valori trovati da Ransohoff sull'alcool propilico normale, la serie dei coefficienti molecolari relativi al CH nei tre alcool tricarbonici sarebbe:

Composto	Atomi di H legati direttam. al C	ε_2 a 3,4 μ circa
$CH_3CH_2CH_2OH$	7	0.0562
$CH_2OH.CH_2CH_2OH$	6	0 0540
$CH_2OH.CH.OH.CH_2OH$	5	0.0531

E cioè l'intensità del massimo a 3,4μ procederebbe parallelamente al numero degli atomi di idrogeno legati nella molecola direttamente al carbonio mentre si era già rilevato che i massimi a 3,0μ circa procedevano per le stesse sostanze parallelamente al numero degli OH per molecola e cioè inversamente ai precedenti.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Ottobre 1921.

ERRATA-CORRIGE.

A pag. 177 di questo volume leggasi figura 2 invece di figura 1.
» » 178 leggasi figura 1 in luogo di figura 2 e ruotare il disegno di 120° ca. nel senso delle lancette dell'orologio.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

LOSANA L. — Sull'allotropia del joduro mercurico.

INTRODUZIONE.

Lo spostamento del punto di trasformazione tra la fase rossa tetragonale e la fase gialla rombica del joduro mercurico può essere di considerevole entità e venire provocato da varie cause: presenza di sostanze che formano col joduro soluzioni solide le quali assumono una caratteristica temperatura di transizione; azione di taluni composti che agiscono solo come catalizzatori e, infine, influenza del trattamento termico preventivo a cui venga assoggettato il joduro. Su questi vari argomenti esistono numerosi lavori e la letteratura è assai vasta poichè già da tempo venne esaminato tale interessante problema da diversi punti di vista.

È noto come la definizione esatta del punto di trasformazione abbia richiesto molti tentativi, poichè le prime prove vennero frustrate dalla isteresi grandissima, che si manifesta in molte circostanze, e dalla difficoltà di applicare con successo l'usuale metodo dilatometrico, poichè il joduro mercurico è solubile in moltissimi dei liquidi usati a tale scopo. Già lo Schiff (1) aveva notato come da una soluzione alcolica di joduro versata in acqua, si separi la fase gialla che si mantiene stabile per lungo tempo; e Selmi (2) aveva messo in evidenza come tale fatto dipendesse dalla temperatura del liquido. Retgers (3) osservò fenomeni simili usando come solvente il joduro di metilene, Kastle e Clarcke (4) confermarono tali risultati con numerosissime esperienze e Mascarelli (5) portò a tale questione un contributo notevolissimo esaminando il comportamento medio di numerose soluzioni di joduro mercurico; ne dedusse con grande precisione il punto di trasformazione e ne definì il campo di variazione, basandosi sul concetto che le due fasi debbono avere uguali proprietà fisiche in corrispondenza della temperatura di transizione, dove possono coesistere. Numerosi altri autori (6) si occuparono di tali ricerche: per lo scopo del presente lavoro però queste hanno un'importanza solo documentaria e relativa.

(1) Ann. Chim. Pharm., **20**, 384 (1880); Annalen 111, 371 (1859). (2) Studi sperimentali e teorici di chimica molecolare, fasc. 3 e 4. (3) Zt. anorg. allgem. Chem., 3, 252 (1892). (4) J. Am. Chem. Soc., 22, 473 (1899). (5) Questa Gazzetta, 36, II, 880 (1906). (6) *Wyrouboff,* Bull. Soc. Chim., **9**, 291 (1893) ecc.

La variazione del punto di trasformazione, per aggiunta di sostanze atte a formare cristalli misti, fu oggetto di molti lavori dettagliati. Il Reinders ([7]) esaminando i cristalli misti joduro-bromuro di mercurio trova che la transizione tra fase rossa e gialla viene abbassata in modo molto rilevante, anche per azione di piccole quantità di bromuro. L'A. nel suo lavoro, veramente esauriente, si è servito dell'analisi termica per stabilire il diagramma di stato del sistema joduro-bromuro, e del metodo dilatometrico per i punti di trasformazione.

Bruni e Padoa ([8]) hanno esaminata la formazione delle miscele cloruro joduro, ottenute per sublimazione, e alcune delle loro proprietà principali e per opera di Padoa e Tibaldi ([9]) fu studiato in modo completo detto sistema e la variazione della temp ratura di transizione. Questi AA. hanno riscontrato l'arrossamento di miscele anche solo con 1,88 molecole °/₀ di joduro mercurico.

Le miscele di joduro mercurico con joduro di cadmio furono prese in esame da Sandonnini ([10]) che riscontrò la formazione di cristalli misti e una variazione del punto di trasformazione di molto minore entità che nei casi precedenti. Così pure molti altri autori studiarono varie miscele binarie ([11]).

Oltre tali concetti, in questi ultimi anni fu elaborata da Smits ([12]) una nuova teoria dell'allotropia e questo autore in unione ai suoi scolari portò un ingente contributo sperimentale a tale modo di vedere. E' noto come la nuova teoria spieghi molto bene numerosi fenomeni ammettendo il concetto di fase complessa: in una medesima fase si avrebbero dei componenti parziali in equilibrio interno che si può rappresentare con metodi simili agli usuali, tenendo conto dei fattori che lo regolano. Nel caso del joduro mercurico si ammette una nuova fase mista parziale di color arancione, in cui oltre 180° si trasformerebbe parzialmente la modificazione gialla senza però alterare la forma cristallina ([13]). Questa fase mista in accordo a quanto prevede la teoria dovrebbe essere assai labile e provocare con facilità la formazione della fase rossa tetragonale a seconda della temperatura a cui viene riscaldata.

In base a tali punti di vista fu eseguito da Bokhorst ([14]) un notevolissimo lavoro in cui si è verificato con esattezza il fenomeno, già segnalato da altri autori, presentato dal joduro mercurico sottoposto a

([7]) Z. phys. chem., **32**, 494 (1900). ([8]) Questa Gazzetta, **32**, I, 319 (1902). ([9]) Questa Gazzetta, **34**, I, 92 (1904); Rend. accad. Lincei, **12**, 158 (1903). ([10]) Questa Gazzetta, **44**, I, 362 (1914). ([11]) v. Landolt-Börnstain, edizione (1923). ([12]) *Smits*, « La thèorie de l'allotropie », Paris-Gauthier Villars (1923). ([13]) *Van der Ven*, Accad. Roy des Sciences (Amsterdam) (1916) pag. 1857. ([14]) v. *Smits*, l. c.

riscaldamento preventivo. Questo sale scaldato a temperature variabili da 130° a 257°, cioè poco oltre il punto di fusione, raffreddato bruscamente in aria liquida e portato in un termostato a 18°, si trasforma nella fase rossa tanto più rapidamente, quanto più alta è stata la temperatura di riscaldamento. In altre parole ammettendo la formazione, oltre 180°, della fase mista che verrebbe fissata col raffreddamento in aria liquida, si conclude che questa rappresenterebbe uno stato molto più labile della solita forma gialla: infatti col crescere della temperatura e quindi della concentrazione di tale fase si ottiene un passaggio sempre più rapido alla fase rossa. Questo risultato ha permesso allo Smits una brillantissima discussione dell'equilibrio del joduro mercurico in relazione all'esistenza delle varie fasi. Nel presente lavoro saranno esaminate in un primo tempo le variazioni del punto di trasformazione tra fase rossa e gialla del joduro mercurico per aggiunta contemporanea di due sostanze in modo da avere dei cristalli misti ternari.

Primo oggetto di studio sarà quindi il sistema ternario, cloruro, bromuro, joduro mercurico. che è assai interessante, sia per stabilirne l'andamento termico e la solubilità a stato solido, sia per definire le miscele che dovranno essere esaminate in quanto concerne la suddetta transizione. Verrà inoltre studiato il diagramma joduro mercurico — joduro di piombo — joduro di cadmio con gli stessi scopi. Tale studio sarà parziale limitandosi al vertice joduro mercurico fino a delle concentrazioni in joduro di cadmio e di piombo del 20-30 °/₀ poichè il resto del diagramma non interessa il presente lavoro. Infine le miscele binarie e ternarie saranno assoggettate a riscaldamento vario e poi raffreddate con aria liquida, in modo da verificare se la nuova fase si manifesti in tali casi, in che limiti, in che intensità, per portare così un contributo allo studio dell'allotropia del joduro mercurico.

Alcune esperienze preliminari misero in evidenza come prendendo p. es. cloruro e bromuro mercurico e mescolando con joduro si ottenessero miscele che dopo fusione davano una trasformazione a temperatura molto inferiore alla somma dei due abbassamenti.

Così delle miscele con 1 % di cloruro e 0,5 % di bromuro non diventano rosse a 16° che dopo 3 ore circa mentre una miscela binaria con 1 % di cloruro presenta tale fenomeno dopo circa 10 minuti e una col 0,5 % di bromuro dopo 1 ora circa. Inoltre quando la miscela ternaria veniva scaldata lentamente, diventava gialla a 116°, mentre le due binarie si trasformano rispettivamente a 129°,2 e 126°.

Sistema joduro mercurico-cloruro mercurico.

Venne studiato da Padoa e Tibaldi ([15]) sia per stabilire mediante i punti di fusione delle miscele varie la linea di liquido, sia per definire entro quale campo vari il punto di trasformazione tra la fase rossa e la fase gialla del joduro mercurico, per i cristalli misti ricchi in questo componente.

Gli AA. hanno stabilita una linea di liquido che presenta un minimo a 145° in corrispondenza della concentrazione di 41,6 % in cloruro e che non mette in evidenza alcun composto intermedio come era già stato osservato da Selmi e confermato in modo certo da Bruni e Padoa.

Per stabilire la linea di solido Padoa e Tibaldi hanno separato col metodo di Van Eyck ([16]) da miscele liquide definite i cristalli che si depositano col raffreddamento e, in base alla loro composizione, ne hanno fissato i punti rappresentativi. Risulta così come si abbia una lacuna di miscibilità tra il 36 % e il 59 % circa in peso di $HgCl_2$. In tale intervallo si ha la fine di solidificazione costante a 145°. In definitiva si hanno cristalli misti nella fase gialla rombica del joduro da 0 a 36 %; nella fase del cloruro da 59 % a 100 % di $HgCl_2$; e tra queste due concentrazioni un eutectico. La trasformazione dei cristalli misti ricchi in joduro venne definita sia col metodo termico, sia con quello ottico e gli AA. poterono così stabilire le curve relative che mostrano come si abbia un abbassamento notevole del suddetto punto di transizione che scende da 131° a 61° col crescere della concentrazione in cloruro fino al 32 %, rappresentante la minima quantità di detto sale che provoca il massimo abbassamento e segna così il limite di solubilità a tale temperatura.

Le miscele oltre il 59 % in cloruro danno col raffreddamento una trasformazione mettendo in libertà cristalli di cloruro mercurico e una soluzione solida più ricca in joduro. Gli AA. non hanno determinata sperimentalmente questa linea.

Anche per miscele molto ricche in cloruro si ha un arrossamento che dinota la trasformazione tra fase gialla e rossa del joduro: infatti con una concentrazione dell'1,8 % in molecole di HgI_2 si ottiene un prodotto che in breve diventa rosso.

La trasformazione delle miscele ricche in joduro procede in modo perfettamente normale, invece è per spiegare la trasformazione nel se-

([15]) Questa Gazzetta, 34, I, 92 (1904). ([16]) Zt. für. phys. chem., **30**, 430.

condo caso che gli AA. ammettono il fenomeno della scissione di cristalli misti riccLi in joduro e di cloruro mercurico.

Secondo quanto fanno notare Padoa e Tibaldi molto giustamente, che le line di solido devono essere alquanto più lontane dalle corrispondenti di liquido, perchè dato il modo di procedere da essi impiegato non è possibile avere dei cristalli privi completamente del liquido che li circonda, è presumibile che i limiti di solubilità a stato solido vengano lievemente spostati. Essendo per il presente lavoro, del massimo interesse definire esattamente tali limiti, ho proceduto ad alcune esperienze che avevano anche lo scopo di verificare i prodotti che dovevo adoperare. Il joduro e il cloruro mercurico erano della ditta Kahlbaum e il loro punto di fusione rispettivamente a 253° e 275°,6. L'analisi diede i seguenti risultati:

	trov. %:	Hg 44,18;	I 55,78.
per HgI_2	calc. :	44,14;	55,86.
	trov. %:	Hg 72,89;	Cl 27,07.
per $HgCl_2$	calc. :	73 85;	26,15.

che mostrano la purezza del prodotto. Per effettuare le analisi termiche si mescolavano le due sostanze in proporzioni variabili entro piccole provette di vetro in modo da avere sempre 10 gr. di miscela. Tale provetta era contenuta in un fornello tubolare a resistenza elettrica; la temperatura veniva misurata mediante termometro a mercurio immerso nella sostanza fusa; la velocità di raffreddamento, in genere, si manteneva di circa 3-4° al minuto e solo in casi particolari veniva rallentata. Le letture al termometro si effettuarono ogni 30″ e nei punti dubbi ogni 15″.

Inoltre vennero effettuate alcune curve di raffreddamento mediante l'apparecchio registratore Le Chatelier-Broniewski [17] impiegando delle coppie multiple argento-costantana. Siccome molte delle trasformazioni che avvengono presentano dei fenomeni termici assai dubbi, mi sono servito delle curve differenziali di riscaldamento [18]. Le miscele ricche in joduro venivano mantenute a bassa temperatura finchè fossero completamente trasformate nella fase rossa tetragonale e poi si riscaldavano lentissimamente in modo regolare confrontandone la temperatura con quella di un ugual peso di cloruro di mercurio fuso e poi solidificato. Impiegando il solito dispositivo [19] delle coppie differenziali, si otteneva, in corrispondenza ad una trasformszione una differenza di

(17) Rev. metall., 9, 3, 134 (1912). (18) Rev. metall., 9, 3, 134 (1912).
(19) v. *Broniewski*, « Introduction à l'étude des ailiages », Paris, Dunod e Pinat (1918); *Guillet*, « Les métodes d'étude des alliages », Paris. id. id. (1423).

temperatura tra i due campioni che veniva registrata in modo sensibilissimo dall'apparecchio Le Chatelier-Broniewski. Questo dispositivo, controllato col metodo ottico, diede ottimi risultati per verificare la trasformazione tra la fase rossa e la fase gialla delle miscele ricche in joduro. Ma era interessante studiare sperimentalmente la linea di raffreddamento delle miscele ricche in cloruro onde mettere in evidenza il fenomeno enunciato da Padoa e Tibaldi della separazione a temperatura variabile di cristalli di cloruro mercurico puro e di miscela ricca in joduro. In questi casi l'effetto termico era debolissimo e a mala pena visibile anche col metodo descritto: ho fatto ricorso all'impiego di coppie multiple differenziali ([20]) e al dilatometro registratore ([21]). In questo ultimo caso si usava come liquido del petrolio depurato che ha un potere solvente minimo sulle suddette miscele: il campione dei cristalli misti veniva frantumato rapidamente in modo da non abbassarne la temperatura sotto i 150° e subito s'introduceva nel liquido del dilatometro scaldato a 160°, entro un cestellino di vetro appeso alla bilancia del registratore. Indi si lasciava raffreddare con grande lentezza: per passare da 160° a 40° s'impiegavano 10-12 ore. In corrispondenza della separazione delle due varietà di cristalli si aveva un netto cambiamento di volume entro un intervallo di pochi gradi.

Nella tabella seguente sono raccolti tutti i dati sopradetti; nella colonna indicata con « temperatura di trasformazione » si trovano le temperature relative ai due fenomeni detti prima, ricavate sia col metodo termico che con quello dilatometrico. Per ottenere in modo sicuro la composizione delle miscele si è proceduto all'analisi chimica col metodo descritto da Padoa e Tibaldi: in alcuni casi si ebbero delle volatilizzazioni parziali dei componenti che però non raggiunsero mai il 0,6 %.

([20]) Questa Gazzetta, 53, II, 89 (1923). ([21]) Questa Gazzetta, 53, II, 49 (1923).

Num.	$HgCl_2$ %	Inizio di solidif.	Fine di solidif.	Arresto	Durata in secondi	Temp. di trasformazione
1	4.86	238°,5	234°	—	—	120°,2
2	12.10	213°	203°,6	—	—	103°
3	19 89	198°	186°	—	—	92°
4	26.02	181°,5	164°	—	—	78°
5	27.50	177°,4	156°	—	—	70°
6	30.42	170°	149°	—	—	63°
7	32.06	167°,2	—	144°	20	60° ?
8	35.12	159°	—	144°	65	—
9	40.98	146°	—	144°	170	—
10	42.61	—	—	144°	210	—
11	45.62	156°,5	—	144°	170	—
12	57.18	193°,2	—	143°,8	—	—
13	60 34	201°	—	144°	70	—
14	66.98	217°	—	146°	35	—
15	69.70	223°,8	—	149° ?	—	—
16	71.24	226°,2	170°	—	—	—
17	75.00	235°	193°	—	—	139°,8
18	80.00	244°	216°	—	—	135°,2
19	85.06	253°,2	232°	—	—	128°
20	90.00	262°	249°	—	—	127°
21	93.80	268°	261°	—	—	103°
22	95.17	270°	263°	—	—	98°
23	100 00	—	—	275°,5	200	—

Da questi dati risulta in primo luogo un accordo perfetto con Padoa e Tibaldi per quanto concerne la linea dell'inizio di solidificazione, il punto di minimo, e sopratutto la trasformazione dalla fase rossa alla gialla delle miscele ricche in ioduro. Nella linea di solido succede il fenomeno giustamente previsto da tali AA., cosicchè viene lievemente diminuito il campo di solubilità a stato solido.

Secondo le presenti esperienze verrebbe fissato da 32 % a 69 % di cloruro mercurico in peso. Nella fig. 1 è rappresentato il diagramma di stato cloruro-joduro mercurico: salvo le piccole eccezioni, già previste dagli AA. non ho altro da rilevare e mi riferisco completamente alla loro memoria per quanto concerne le varie specie di cristalli misti e miscele presenti nei diversi campi del suddetto diagramma di stato.

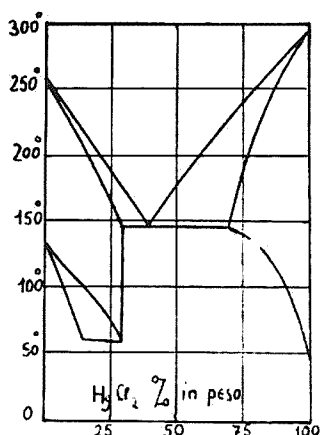



Fig. 1.

Sistema joduro mercurico bromuro-mercurico.

Venne completamente studiato da Reinders [22] sia dal lato termico, sia mediante la misura della dilatazione. Nella fig. 2 è riportato il diagramma di stato che risulta essere del tipo III di Roozemboom [23] con formazione di due serie di cristalli misti con minimo a circa 56 % di $HgBr_2$ in peso. Si hanno cioè miscele nella forma gialla del joduro fino al 56 % in peso di $HgBr_2$ e nella forma del bromuro oltre tale limite. Non si riscontra un fenomeno analogo a quello che avviene per le miscele ricche in cloruro che per raffreddamento si scindono in soluzione solida ricca in joduro e in cristalli di cloruro puro; nel caso presente non si ha smescolamento. Non mi è stato possibile mettere in evidenza alcuna anomalia termica o dilatometrica in corrispondenza a tale fatto. La trasformazione dalla fase rossa alla gialla del joduro, viene notevolmente abbassata anche da piccole quantità di bromuro: come risulta dalla fig. 2 si trova alla temperatura ordinaria per miscele col 42 % in peso di bromuro mercurico; in altre parole, oltre tale limite, è stabile a temperatura ordinaria la suddetta fase gialla rombica. Per verificare i prodotti di cui mi sono servito, ho determinato qualche punto della curva di fusione: ho impiegato il joduro del caso precedente e del bromuro preperato facendo reagire bromo e mercurio sott'acqua e poi ripetutamente cristallizzato [24]. L'analisi di tale prodotto mi diede:

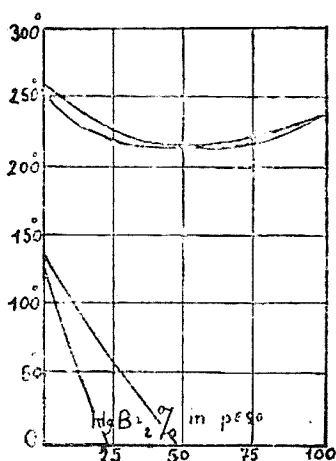



Fig. 2.

		Hg	Br
trov. %	:	55,60;	44,29.
per $HgBr_2$ calc.	:	55,60;	44,34.

Per tutte le modalità inerenti all'analisi termica vale quando ho detto per il sistema joduro-cloruro e così pure per l'analisi delle miscele. Ecco i dati ottenuti:

(22) Reinders, l. c. (23) Z. phys. chem., 30, 385-413. (24) *Moissan*, « Traité de Chimie Minerale », Paris, Masson e C. (1904).

Num.	$HgBr_2$ %	Inizio	Fine
1	5.15	246°	243°,4
2	15.02	237°,4	231°
3	29.42	225°,6	220°,3
4	52.18	217°	216°
5	68.30	219°	217°
6	76 22	223°	219°
7	90.00	231°	227°,1
8	96.16	234°	232°,2

da cui risulta un accordo completo col Reinders. Quindi per tutta la discussione del diagramma di stato mi riferisco alla succitata memoria.

Sistema cloruro mercurico-bromuro merscurico.

A differenza dei due sistemi binari precedenti, non è stato finora trattato in modo completo dal lato termico: esistono alcuni lavori tendenti solo a stabilire l'isomorfismo dei due sali ([25]) da cui risulterebbe un ipotetico composto $HgCl_2.2HgBr_2$. In uno studio su tale argomento il Van Nest ([26]) esamina rapidamente un diagramma di stato assai incompleto che definisce solo la linea di liquido con pochissime determinazioni: risulterebbe un minimo a circa 40 % di $HgCl_2$ in peso. Essendo assolutamente necessario, ai fini del lavoro da me intrapreso, il conoscere con certezza tale diagramma, ho proceduto all'analisi termica del sistema con le stesse modalità ed impiegando i medesimi prodotti che nei casi precedenti. Nella seguente tabella sono raccolti i dati relativi.

([25]) *Bekmann.* Z. anorg. allgem. chem. 55, 184 (1907). ([26]) Z. Chryst. 230 (1910).

Num.	$HgBr_2$ %	Inizio di solidif.	Fine di solidif.	Temp. di trasformazione
1	0	275°,6	—	—
2	5.09	270°,5	264°.6	—
3	11.46	265°,2	257°	—
4	20.18	258°	249°	—
5	25.40	255°	247°	—
6	32.15	251°	244°	210° ?
7	40.22	246°	240°,8	215°
8	45.00	243°	238°	218°
9	50.18	239°	236°,8	219°
10	53.02	237°	235°,6	220°
11	55.00	235°	234°,2	221°
12	59.86	234°,3	231°.5	220°
13	65.00	232°,5	228°,4	218°
14	69.80	230°,1	226°	216° ?
15	75.18	227°	224°,2	—
16	77.89	225°	223°.5	—
17	80.92	223°	222°	—
18	84.78	225°	222°,4	—
19	90.16	228°	224°	-
20	92.15	229°	225°,5	—
21	95.00	231°,5	227°	—
22	100.00	235° 6	—	—

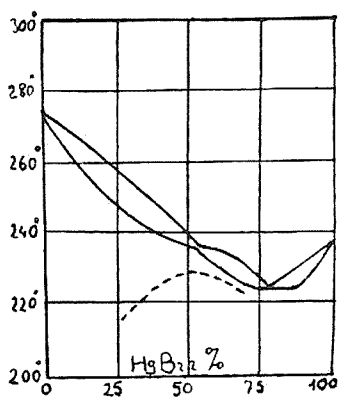



Fig. 3.

che raccolti in diagramma sono rappresentati nella fig. 3. Partendo dal cloruro puro la linea di liquido scende con andamento regolare fino a circa 55 % di bromuro dove cambia direzione diminuendo l'angolo col l'asse delle ascisse. In corrispondenza a circa 81 % di bromuro si ha un minimo a 223° e quindi, con ascesa regolare, si congiunge al punto rappresentativo del bromuro mercurico a 235°,6.

La linea di solido all'inizio si allontana da quella di liquido con un intervallo massimo di solidificazione di circa 8° in corrispondenza della concentrazione di 25 % in bromuro, ma poi si riavvicina rapidamente e al 55 % ne dista solo di 1° per poi riallontanarsi e nuovamente confondersi quasi per la miscela con l'81 % ove si trova il minimo di liquido. Dalla forma delle curve possiamo dedurre che si ha miscibilità a stato solido, con ipotetica formazione di un composto $HgCl_2 . HgBr_2$ in corrispondenza al cambiamento di direzione nella curva al 55 % in bromuro: tale concentrazione infatti corrisponde al 50 % espresso in molecole. L'andamento della linea di solido confermerebbe questa ipotesi, poichè in tale punto l'intervallo di solidificazione è praticamente nullo come deve essere nel caso di una sostanza definita. Tale composto deve essere molto instabile poichè non è mai stato riscontrato per altre vie: dovrebbe esistere quindi una linea di trasformazione nella fase solida. Con l'usuale metodo termometrico non sono riuscito a porre in evidenza alcuna anomalia, nemmeno procedendo con velocità minime di raffreddamento. Ho allora fatto ricorso all'apparecchio registratore di Le Chatelier-Broniewski effettuando delle misure differenziali con coppie multiple come nel caso già descritto del

sistema cloruro-joduro mercurico. Operando con un raffreddamento di 10-15° all'ora ho riscontrato una lievissima anomalia termica per le miscele comprese tra 35 e 70 % di bromuro.

Tale fenomeno avviene a temperatura variabile con massimo a 221° in corrispondenza all'ipotetico composto $HgBr_2.HgCl_2$. Anche questo fatto starebbe a confermarne l'esistenza.

Queste temperature sono segnate nella tabella sotto la dizione: « temperatura di trasformazione ». Vediamo ora come si debba interpretare il diagramma. Partendo dal cloruro si avrebbero soluzioni solide di $HgBr_2.HgCl_2$ nel cloruro; oltre il 35 % in bromuro presentano nella fase solida un effetto termico a temperatura di poco inferiore alla solidificazione. Al 55 % si formerebbe il composto *instabilissimo* $HgCl_2HgBr_2$. Dal 55 all'81 % si hanno soluzioni solide di bromuro nel composto $HgCl_2HgBr_2$ che si decompongono come le altre suddette; dall' 81 al 100 % invece, di $HgCl_2.HgBr_2$ nel bromuro. In queste ultime non si riscontra alcuna temperatura certa di scomposizione. Vennero pure effetuate alcune esperienze onde verificare se nel campo spettante alla fase solida esistessero delle anomalie termiche: tali ricerche condotte fino a 50° non dettero alcun risultato concreto.

E' ovvio che date le piccole differenze di temperatura sia molto difficile individuare con precisione i fenomeni sopradescritti (esistenza del composto ecc.). Comunico tali risultati *in forma preliminare* e proseguo tali ricerche.

Sistema ternario: cloruro-bromuro-joduro mercurico.

Per questa serie di esperienze vennero impiegati i sali descritti a proposito dei sistemi binari. Le miscele venivano preparate pesando esattamente le varie sostanze: per controllare in modo esatto la composizione nei casi particolarmente importanti venne effettuata l'analisi, dosando il mercurio totale e uno degli alogeni, potendosi così risalire alla composizione centesimale. Però venne notato come in nessun caso la differenza tra la miscela calcolata e quella trovata superò il 0,4 %. Le varie sostanze venivano prima fuse e poi lasciate solidificare agitando, quindi si analizzavano termicamente seguendo le norme già descritte a proposito dei sistemi binari. In un primo tempo fu effettuato solo lo studio termico del sistema trascurando cioè le trasformazioni allotropiche che non danno un effetto sensibile: così poi venne studiata a parte la transizione tra fase rossa e gialla delle miscele ricche in joduro. Come indicatore di temperatura venne quasi sempre impiegato un termometro a mercurio effettuando le letture ogni 30", oppure in certi casi ogni 15". Per qualche punto, particolarmente interessante si

fece uso del già citato apparecchio registratore di Le Chatelier-Broniewski. Nella tabella seguente sono indicati i dati termici ottenuti.

Num.	Composizione			Temp. 1° gomito	Temp. 2° gomito	Temp. di trasformazione	Arresto	Durata in secondi
	HgI_2	$HgCl_2$	$HgBr_2$					
1	60.88	19.42	19.70	178°.2	175°	165°	—	—
2	39.94	20.09	39.97	183°	178°	—	—	—
3	20.52	19.88	59.60	196°	192°	—	—	—
4	20.00	40.00	40.00	207°	188°	—	—	—
5	41.59	39.80	18.66	175°	165°	158°	—	—
6	19.26	61.10	19.64	223°	212°	168°?	—	—
7	90.64	4.87	4.49	228°	216°	—	—	—
8	80.00	10.00	10.00	209°	198°	—	—	—
9	94.89	2.62	2.49	236°	230°	—	—	—
10	80.62	16.56	2.82	200°	186°	—	—	—
11	70.00	20.00	10.00	186°	170°	—	—	—
12	80.00	5.00	15.00	229°	212°	—	—	—
13	10.68	79.96	9.36	251°	247°	140°?	—	—
14	10.34	9.86	9.80	222°	209°	—	—	—
15	45.00	10.00	45.00	199°	187°	—	—	—
16	65.00	10.00	25.00	202°	186°	—	—	—
17	25.00	10.00	65.00	209°	198°	—	—	—
18	35.00	10.00	55.00	203°	193°	—	—	—
19	55.00	10.00	35.00	198°	188°	—	—	—
20	60.72	29.48	9.80	164°	—	—	149°	110
21	49.83	40.28	9.89	162°	—	—	149°	150
22	40.00	50.00	10.00	190°	174°	—	148°	70
23	30.00	60.00	10.00	213°	178°	168°	?	—
24	20.00	70.00	10.00	234°	214°	?	—	—
25	5.18	90.42	4.40	263°	255°	?	—	—
26	30.16	49.38	20.46	203°	178°	167°	—	—
27	20.00	50.00	30.00	212°	200°	—	—	—
28	49.32	30.26	20.42	168°	160°	156°	—	—
29	40.00	30.00	30.00	174°	172°		—	—
30	30.00	30.00	60.00	186°	176°	—	—	—
31	20.00	30.00	50.00	197°	188°	—	—	—
32	10.00	30.00	60.00	211°	204°	—	—	—
33	10.00	40.00	50.00	216°	202°	—	—	—
34	10.00	50.00	40.00	227°	218°	—	—	—
35	10.00	60.00	30.00	236°	230°	—	—	—
36	10.00	70.00	20.00	243°	240°	—	—	—
37	50.00	20.00	30.00	179°	174°	—	—	—
38	30.00	20.00	50.00	189°	184°	—	—	—
39	10.00	20.00	70.00	208°	204°	—	—	—
40	80.72	4.68	14.70	218°	206°	—	—	—
41	74.60	5.04	20.36	213°	201°	—	—	—
42	60.00	5.00	35.00	211°	198°	—	—	—
43	55.00	5.00	40.00	210°	179°	—	—	—
44	40.00	5.00	55.00	211°	199°	—	—	—
45	35.60	4.70	59.70	213°	202°	—	—	—
46	20.10	5.22	74.68	218°	210°	—	—	—
47	80.36	14.88	4.76	204°	290°	—	—	—
48	85.10	10.20	4.70	212°	205°	—	—	—
49	74.68	9.80	15.52	205°	189°	—	—	—
50	70.00	10.00	20.00	203°	187°	—	—	—
51	85.08	7.86	8.06	218°	207°	—	—	—
52	84.96	4.90	10.14	225°	210°	—	—	—

Num.	Composizione			Temp. 1° gomito	Temp. 2° gomito	Temp. di trasformazione	Arresto	Durata in secondi
	HgI_2	$HgCl_2$	$HgBr_2$					
53	15.00	80.00	5.00	248°	230°	—	—	—
54	5.00	80.00	15.00	256°	249°	—	—	—
55	35 00	60.00	5.00	208°	186°	—	148°	50
56	24.86	65 18	9.96	225°	191°	168°	?	—
57	17.60	65.36	17.04	232°	219°	—	—	—
58	10.00	67.00	23.00	241°	236°	—	—	—
59	25.00	50.00	25.00	209°	188°	170°?	—	—
60	28.12	26.80	45.00	200°	181°	—	—	—
61	35.00	30.00	35.00	178°	173°	—	—	—
62	43.80	29.76	26.44	168°	166°	158°	-	—
63	65.00	25.00	10.00	174°	168°	—	148°	80
64	68.82	27.36	3.82	173°	164°	—	147°	120
65	54.76	30.16	15.08	164°	—	—	147°	70
66	45.12	39.94	14.94	170°	—	—	148°	80
67	35.00	50 00	15 00	197°	164°	156°	?	—
68	25.00	60.00	15.00	216°	190°	160°	—	—
69	15.00	70.00	15 00	240°	230°	—	—	—
70	15.00	60.00	25.00	230°	220°	—	—	—
71	65.10	20.00	15.00	180°	172°	158°	—	—
72	75.00	20.00	5.00	191°	173°	?	—	—
73	5.24	5.06	89.70	229°	218°	—	—	—
74	64.82	31.60	3.58	164°	156°	—	146°	130
75	60.12	34.80	5.08	157°	—	—	147°	160
76	55.25	39.66	5.09	152°	—	—	148°	170
77	50.06	45.12	4.82	169°	158°	—	146°	120
78	45.28	50.96	3.76	180°	166°	—	148°	90
79	41.70	53.82	4.48	193°	174°	—	147°	60
80	57.86	39.74	2.40	149°	—	—	147°	190
81	3.00	44.00	53.00	230°	223°	216°	—	—
82	3.26	40.82	55.88	225°	220°	209°	—	—
83	3.15	48.70	48.15	233°	228°	212°	—	—
84	10 28	44.93	44 79	224°	217°	204°	—	—
85	6.14	35.80	58.06	217°	212°	?	—	—

Per le miscele che formano soluzioni solide venne segnata, per semplicità grafica, la temperatura finale di solidificazione nella colonna indicata con « temperatura del 2° gomito ». Nella fig. 4 è riportato il diagramma di liquido: le isoterme sono segnate di 10° in 10°; nella fig. 5 vi è il diagramma di solido: le isoterme sono pure di 10° il 10° e sono segnate con linee intere; le linee che delimitano zone dove avvengono trasformazioni, eccettuata quella tra fase rossa e gialla che verrà trattata a parte, sono a tratteggio e quella che limita la solubilità a stato solido è rappresentata con una punteggiata.

Nei singoli sistemi binari i numeri indicano la temperatura de principio di solidificazione, e della fine. Vediamo anzitutto l'andamento delle isoterme di liquido. Partendo dal vertice cloruro mercurico, che rappresenta il massimo di temperatura, la superfice di solidificazione

iniziale scende prima dolcemente fino alla isoterma 210° e poi più rapidamente. In corrispondenza dell'eutectico binario tra cloruro mercu-

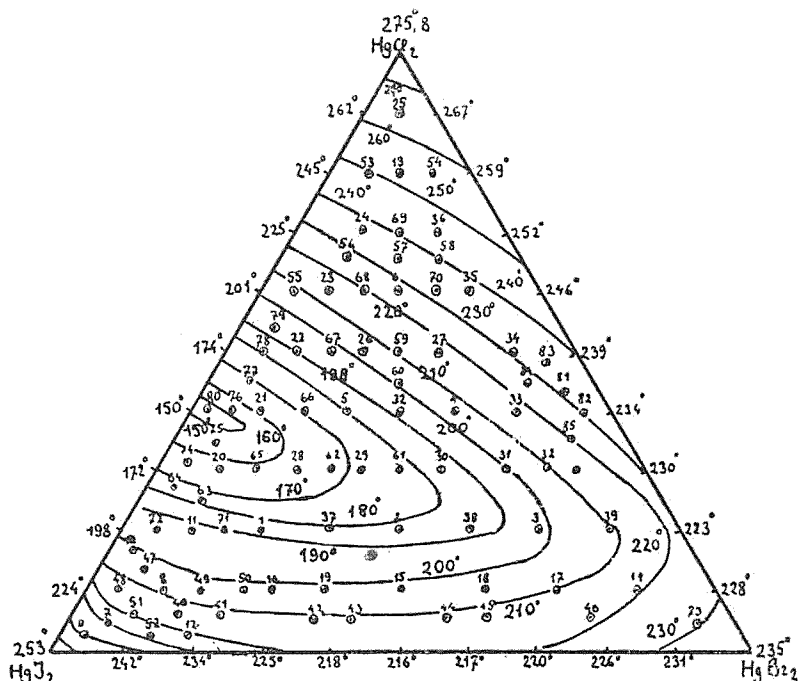



Fig. 4.

rico e joduro mercurico si ha un avvallamento in detta superfice che ha riscontro sul lato opposto vicino al minimo tra bromuro e cloruro: anzi, per meglio dire, il suddetto avvallamento parte da questo punto e scende fino al minimo detto prima.

Sull'altro lato l'andamento è regolare fino al vertice joduro mercurico. Dall'aspetto di questa superficie si possono escludere con certezza, sia dei composti ternari, sia dei punti di minimo.

La superficie di solido presenta un andamento più interessante: l'andamento è regolare per quanto riguarda la fine di solidificazione nel caso della formazione dei cristalli misti e non presenta alcuna anomalia. Si ha una zona di lacuna di miscibilità a stato solido in cui le miscele presentano una temperatura finale di solidificazione assai costante a circa 147°. Le trasformazioni messe in evidenza termicamente sono di tre ordini:

1) Miscele comprese tra i n. 11, 1, 62, 6 e 24 e la linea di non miscibilità: a temperatura variabile da 170° a 156° presentano nella

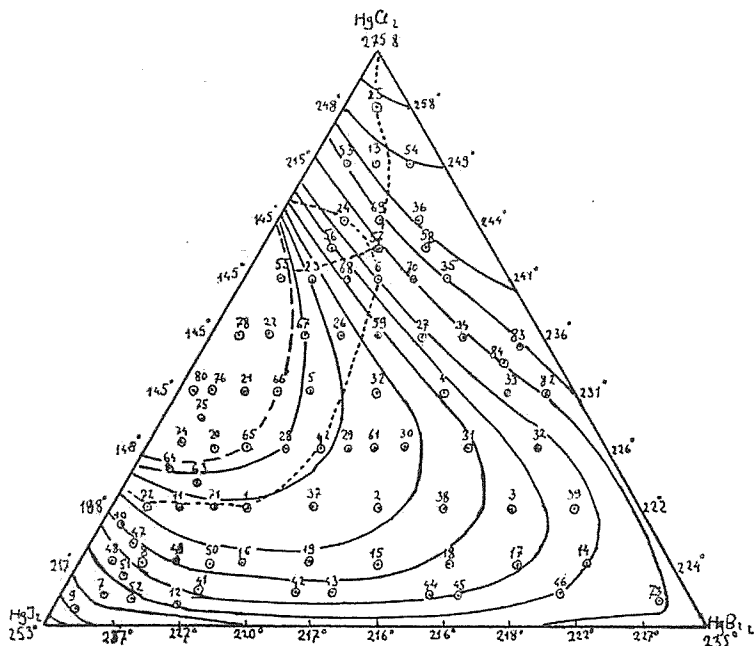



Fig. 5.

fase solida un'anomalia termica che, con tutta probabilità, indica la separazione di una soluzione solida. Da notare che nessuna delle miscele che hanno una fine di solidificazione a temperatura costante mette in evidenza tale fenomeno.

2) Miscele ricche in cloruro che dànno per raffreddamento una separazione di cristalli di cloruro puro e di una soluzione solida ricca in joduro, analogamente a quanto fu notato nel sistema binario relativo.

3) Miscele vicine al presunto composto $HgCl_2.HgBr_2$ che mettono in evidenza un debolissimo fenomeno termico in corrispondenza al punto di decomposizione di questo. Nella figura 6 sono rappresentate le sezioni secondo le tre mediane del triangolo; alle ordinate le temperature e alle ascisse i numeri delle leghe con le distanze in scala. Riassumendo si può concludere: soluzioni solide nella fase gialla del joduro mercurico fino alla linea di lacuna da una parte e all'incirca alla linea delimitata dai numeri 15, 2, 62, 28 e 65. Nella forma del

bromuro tra le 15, 2, 62, 38 e 14 e il vertice $HgBr_2$ e infine nella forma del cloruro per la superficie restante del triangolo. Stabilite così

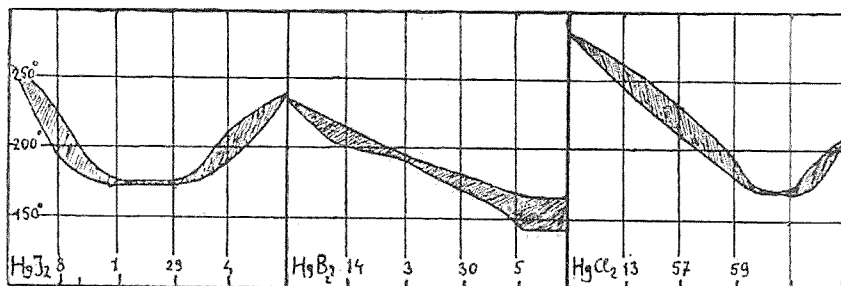



Fig. 6.

le varie zone di esistenza delle soluzioni solide si è iniziato lo studio propriamente detto dello spostamento del punto di trasformazione tra fase rossa e gialla del joduro mercurico.

Studio della trasformazione tra fase rossa e gialla.

Le miscele costituite da cristalli misti ricchi in joduro mercurico presentano la trasformazione dalla forma rossa nella gialla a temperatura variabile. Abbiamo già visto come tale fenomeno avvenga a temperatura più bassa che per il joduro puro, anche per le miscele binarie di joduro con cloruro o bromuro. Però le miscele nella forma gialla passano alla forma rossa con grande lentezza e sovente in modo incompleto: l'isteresi di trasformazione è grandissima. Invece il fenomeno contrario avviene abbastanza nettamente. E' noto il fatto di cristalli gialli di joduro conservati, in condizioni particolari, per lungo tempo inalterati.

In un primo tempo ho proceduto a delle prove di orientamento: delle miscele varie venivano fuse in piccoli tubi di vetro che tosto si chiudevano alla lampada per evitare qualunque azione esterna e poi si lasciavano a sè alla temperatura di circa 18° fino a che il colore passava dal giallo al rosso. Nella seguente tabella sono raccolti alcuni dati:

Num.	HgI_2	$HgCl_2$	$HgBr_2$	Tempo in ore inizio	Tempo in ore fine
1	99.46	0.28	0.26	0.40	3.10
2	99.22	0.58	0.20	0.40	3.20
3	99.22	0.26	0.52	1.45	6.50
4	95.00	2.50	2.50	48 —	320 —
5	92.00	2.00	6.00	380 —	—
6	92.00	6.00	2.00	68 —	390 —
7	90.00	5.00	5.00	340 —	—
8	90.00	2.00	8.00	780 —	—
9	90.00	8.00	2.00	82 —	540 —
10	90.00	3.00	7.00	700—	—

Per inizio della trasformazione si assunse il punto di cui cominciavano ad apparire delle piccole macchie rosse nella massa gialla e per fine quando non vi era più traccia di giallo. Come si vede il tempo è notevolissimo anche per piccoli tenori in bromuro, mentre il cloruro esercita un'azione meno sensibile. Ho voluto provare se la luce esercitava un'azione sulla velocità di trasformazione: a tale scopo ho preparato per ciascuna miscela due campioni identici chiusi in tubi saldati e uno l'ho mantenuto all'oscuro avvolto in carta nera perfettamente opaca, mentre l'altro veniva esposto alla luce diffsa di una camera esposta a mezzogiorno. Ho potuto così constatare come esista effettivamente un'influenza, in qualche caso notevole assai, ma per ora dato il tempo breve d'osservazione, non posso fare conclusioni concrete e mi riservo di continuare in modo esauriente e quantitativo lo studio di tale fenomeno.

Dai dati esposti prima, risulta come sia difficile, per non dire impossibile, effettuare con successo una curva di raffreddamento in modo da mettere in evidenza le anomalie termiche che accompagnano il fenomeno di trasformazione. Per poter quindi avere dei dati confrontabili in modo sicuro ho proceduto nella maniera seguente:

Le miscele preparate per fusione delle quantità pesate dei componenti venivano raffreddate mediante una miscela di ghiaccio e sale per un tempo variabile, finchè fosse completamente sparita la tinta gialla e vi fosse subentrato il color rosso uniforme. Avuta così stabilmente la fase rossa si procedeva alla determinazione del punto di trasformazione per riscaldamento impiegando i vari metodi in uso: termico, dilatometrico e ottico.

Per il primo di questi si disponevano 10 gr. della miscela in esame fusa entro una provetta di vetro a pareti sottilissime in un forno elet-

trico a resistenza, esattamente tarato, che poteva venire riscaldato con velocità praticamente uniforme di 10° all'ora. Entro una identica provetta si fondevano 10 gr. di cloruro mercurico, preventivamente sottoposto ad esame termico per verificare che non desse alcun fenomeno di recalescenza o simili, e questa seconda provetta si poneva accanto alla prima entro il forno avvolgendo il sistema così costituito con fogli di rame per creare un involucro isotermo. Una coppia differenziale veniva immersa nei due sali preventivamente fusi e poi lasciati raffreddare e si otteneva così la misura della differenza di temperatura dei due campioni. E' noto come mantenendo un ambiente nel miglior modo possibile isotermo se si ha un anche piccolo fenomeno di assorbimento o di emissione di calore dovuto a trasformazioni, o altri fatti, si ottiene una differenza di temperatura tra il campione tipo (cloruro di mercurio) e la miscela in esame, che si manifesta come una variazione di forza elettromotrice nella coppia differenziale. Impiegando le coppie argento-costantana e l'apparecchio fotografico registratore di Le-Chatelier-Broniewski si ottennero dei punti singolari marcatissimi in corrispondenza delle trasformazioni. Nulla si riscontra di positivo al raffreddamento.

Per le esperienze col metodo dilatometrico si fece uso sia degli usuali dilatometri, sia del procedimento già descritto a proposito del sistema binario cloruro-joduro. In entrambi i casi venne impiegato come liquido dilatometrico del petrolio depurato che ha un piccolissimo potere solvente sui tre sali di mercurio in questione. Nelle esperienze con gli usuali dilatometri mi sono servito di apparecchi aventi un volume di circa 50 cc. e un tubo graduato in mm^3. Detti apparecchi venivano immersi in termostato a pareti di vetro in cui si produceva una forte agitazione e si riscaldava lentamente effettuando le letture ogni due minuti mediante un catetometro.

Nel caso del dilatometro registratore si impiegavano per ogni esperienza circa gr. 3 di miscela; la bilancia si regolava per mezzo dell'apposita molla in modo da avere una sensibilità tale che, per una differenza di spinta idrostatica di gr. 0,02, si aveva uno spostamento del punto luminoso nella lastra fotografica, di 1 cm. Data la differenza notevole di peso specifico tra le due fasi del joduro mercurico (rossa = 6.257; gialla = 6.060) si vede come impiegando 3 gr. di joduro puro si dovrebbe avere uno sbalzo di oltre 4 cm. Nelle miscele naturalmente la differenza non è così sentita, ma appare evidente come si possano ottenere delle differenze nettissime. E' logico che variando la composizione dei cristalli misti, cambi, oltre che la temperaturo di trasformazione, anche il campo di trasformazione: in molti casi però non è ben netta la fine

e quindi, salvo per alcune miscele particolarmente interessanti, ho segnato solo l'inizio di trasformazione. Ho approfittato di queste esperienze per eseguire una determinazione rigorosa del punto di trasformazione del joduro mercurico puro; a tal uopo ho descritto una curva di riscaldamento differenziale e una curva di dilatazione nel solo tratto 115°–145°, usando delle coppie multiple di argento-costantana. In tali condizioni lo spostamento del punto luminoso sulla lastra fotografica è di mm. 5.4 per ogni grado: è così possibile evidentemente valutare con grande precisione il fenomeno. Il riscaldamento era condotto in modo lentissimo.

Ecco i risultati ottenuti:

Punto di trasformazione (metodo termico) 131°,34
» » » (» dilatometrico) 131°,22

che non solo presentano un accordo perfetto, ma sono molto prossimi a quelli avuti da altri sperimentatori. Nella tabella seguente sono indicati i risultati ottenuti nelle esperienze per la determinazione delle temperature di trasformazione: sotto il nome « temperatura di trasformazione » sono comprese due colonne in cui vengono raccolti i dati termici e dilatometrici:

Num.	Composizione			Temper. di trasformazione	
	HgI_2	$HgCl_2$	$HgBr_2$	Termico	Dilatometrico
1	98.00	1.00	1.00	115°,1	114°,2
2	96.00	2.00	2.00	97°,3	—
3	94.00	3.00	3.00	89°,2	—
4	92 00	4.00	4.00	74°,8	71°,6
5	90.00	5.00	5.00	60°,3	—
6	88.00	6.00	6.00	47°,0	—
7	86.00	7.00	7.00	—	—
8	84.00	8.00	8.00	—	—
9	96.00	1.00	3.00	101°,4	100°,7
10	96.00	3.00	1.00	106°,2	105°,9
11	92.00	7.00	1 00	100°,4	—
12	94.00	1.00	5.00	92°.0	—
13	92.00	1.00	7.00	86°,2	—
14	89.00	1.00	10.00	—	—
15	88.00	5.00	7.00	54°	—
16	89.00	10.00	1.00	92°,3	91°,8
17	87.0	10.00	3.0	79°,0	—
18	85.0	10.0	5.00	—	—
19	84.5	10.0	6.00	—	—
20	90.0	7.50	2 5	80°,9	81°,0

che sono riportati nel diagramma della fig. 7. Viene rappresentato solo il vertice corrispondente al joduro mercurico fino alle concentrazioni di 16 % in cloruro e bromuro cioè il campo delle miscele che presentano praticamente la trasformazione della fase rossa della gialla. Sono segnate delle isoterme di trasformazione di 10° in 10° collegando così tutti i punti rappresentativi di cristalli misti che hanno ugual temperatura di transizione. Confrontando l'andamento di queste linee con quelle analoghe dei sistemi binarii appare evidente come si abbia un notevolissimo incremento della diminuzione della suddetta temperatura. Oltre l'isoterma di 30° sussistono le miscele che a temperatura ordinaria esistono nella fase gialla senza arrossare, almeno nei limiti di tempo in cui sto lavorando, cioè di otto mesi. Il bromuro di mercurio anche in piccola percentuale impedisce questo arrossamento, mentre è noto per il lavoro di Padoa e Tibaldi che miscele anche molto ricche in cloruro diventano rosse (loc. cit.). Se si volesse adottare in questi casi il concetto di « equivalenti di trasformazione » si potrebbe in prima approssimazione ritenere che il bromuro mercurico rispetto al joduro ha un equivalente circa quadruplo del cloruro. Naturalmente questo varia secondo le concentrazioni singole e reciproche.

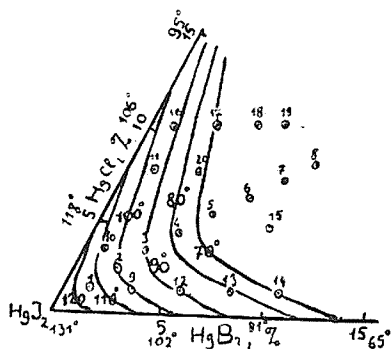



Fig. 7.

Sistema joduro mercurico - joduro di piombo - joduro di cadmio.

Come è già stato accennato nella prefazione, non si è intrapreso lo studio completo di questo sistema per vari motivi: anzitutto non assume che un interesse relativo per il presente lavoro e poi, in secondo luogo, le temperature di fusione dei joduri di piombo e cadmio sono molto elevate rispetto al punto di ebollizione del joduro mercurico, cosa che complicherebbe assai l'esecuzione pratica delle misure. Il campo del sistema ternario è limitato quindi dal vertice HgI_2 fino alle concentrazioni del 30 % in joduro di cadmio e di piombo e rappresenta il limite approssimativo in cui si può con certezza valutare la trasformazione tra fase rombica e fase tetragonale delle miscele nella forma del joduro mercurico.

Sistema binario joduro mercurico - joduro di cadmio.

Venne studiato da Sandonnini ([27]) che stabilì il relativo diagramma di stato: si ha una serie continua di cristalli misti dei due sali e la temperatura di solidificazione sale in modo continuo dal joduro mercurico al joduro di piombo. La temperatura di trasformazione tra le fasi del joduro mercurico venne determinata sperimentalmente da Sandonnini che trovò una diminuzione non troppo rapida fino a circa il 40 °/₀ in molecole di joduro di cadmio. L'A. non ha definito sperimentalmente la linea di solido poichè, coi mezzi usuali dell'analisi termica, non si ottengono risultati probanti. Ho effettuate alcune misure sia per controllare i prodotti di cui mi servivo, sia per definire mediante l'apparecchio registratore Le Chatelier-Broniewski sensibilizzato coll'uso di coppie multiple, la linea di solido. Il joduro di mercurio era quello già descritto e il joduro di cadmio diede all'analisi i seguenti risultati:

trov. °/₀ : Cd 30,78 ; I 69,16.

per CdI_2 calc. : 30,64 ; 69,36.

Le miscele di 10 gr. ciascuna venivano fuse in piccole provette di vetro e analizzate termicamente coi metodi già descritti.

Ecco i risultati:

Num.	Composizione		Inizio di solidif.	Fine di solidif.	Temp. di trasformazione	Valori ottenuti da Sandonnini	
	HgI_2	CdI_2				Inizio di solidif.	Temp. di trasform.
1	99.0	1.0	254°	252°	130°	254°	130°
2	98.0	2.0	256°	253°?	129°	255°	129°
3	97.0	3.0	257°	254°	128°,3	256°	129°
4	95.0	5.0	259°	255°	128°	208°	128°
5	90.0	10.0	263°,5	258°	127°	262°	127°
6	86.5	13.5	267°,5	263°	124°	265°,5	122°
7	83.5	16.5	269°	266°?	120°	269°	121°
8	80.0	20.0	272°	269°?	116°	273°	115°
9	77.0	23.0	276°	272°	110°	275°	110°
10	75.0	25.0	278°	275°?	108°	276°	108°
11	72.5	27.5	283°	579°	105°	281°	106°
12	70.0	30.0	285°	281°	102°	284°	103°

da cui risulta un grande accordo con i numeri ottenuti da Sandonnini circa l'inizio di solidificazione e la trasformazione. La fine di solidifi-

([27]) Rend. accad. Dincei, 21, I, 208 (1912); Questa Gazzetta, 44, I, 362 (1914).

cazione non è mai ben netta e in qualche caso assolutamente incerta: i dati relativi sono accompagnati da un punto interrogativo. E' da notare il fatto che i cristalli misti, anche molto ricchi in joduro mercurico e cioè oltre il 5 % di joduro di cadmio, sono anche a caldo di color giallo rosso che aumenta fino al 25 % circa per poi decrescere regolarmente. La forma però è quella della fase rombica del sale di mercurio, ma l'aspetto esteriore lo farebbe facilmente confondere con la fase rossa tetragonale. Così non è possibile applicare il metodo ottico per notare il punto di transizione perchè a causa del colore rosso preesistente non si otterrebbero dei risultati concreti. Le trasformazioni vennero seguite esclusivamente col metodo termico semplice e differenziale.

Sistema joduro mercurico - joduro di piombo.

Non mi risulta che sia stato finora studiato dal lato termico e il relativo diagramma di stato non è conosciuto. Per queste esperienze mi sono servito del joduro di mercurio già descritto e di joduro di piombo purissimo. Circa il punto di fusione di questo prodotto esiste qualche incertezza: Carnelley ([28]) trova 383°, Ramsay ed Emortopoulos ([29]) 373 e Sandonnini ([30]) 400°. Alcune esperienze in proposito mi diedero il valore di 393°. Le analisi termiche furono eseguite col metodo e le modolità già descritte prima per gli altri sistemi ed i risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella:

([28]) v. Tabelle di Landolt-Börnstein, ed. (1923). ([29]) v. Tabelle di Landolt-Börnstein, ed. (1923). ([30]) *Sandonnini*, l. c.

Num.	Composizione PbI$_2$	Composizione HgI$_2$	Inizio di solidif.	Fine di solidif.	Arresto	Durata in secondi	Temp.^a di trasformazione
1	—	100.00	253°	—	—	390	131°
2	1.16	98.84	252°	250°	—	—	128°
3	3.03	96.97	251°	246°	—	—	124°
4	5.30	94.70	249°,2	240°	—	—	122°
5	8.06	91.94	246°,5	235°,8	—	—	119°
6	10.00	90.00	244°	233°	—	—	117°
7	12.00	88.00	242°	232°	—	—	115°
8	14.00	86.00	240°	230°	—	—	113°
9	16.54	84.46	237°	229°	?	?	112°
10	19.88	80.12	232°	—	228°	60	129°
11	21.54	78.46	230°	—	227°	190	130°
12	23.08	76.92	?	—	228°	370	—
13	25.00	75 00	234°	—	226°	340	—
14	30.00	70.00	249°,8	—	229°	220	—
15	40.00	60.00	281°	—	228°	180	—
16	50.00	50.00	307°	—	226°	160	—
17	60.00	40.00	320°	—	229°	100	—
18	70.00	30.00	348°	—	226°	60	—
19	72 86	27.14	352°	—	228°?	30	—
20	74 18	25.82	354°	?	—	—	—
21	75 00	25.00	355°	266°	—	—	222°
22	80 00	20.00	363°	303°	—	—	162°
23	85,00	15.00	368°	327°	—	—	129°
24	88.16	11.84	374°	348°	—	—	?
25	90.00	10.00	376°	350°	—	—	?
26	93.00	7,00	378°	360°	—	—	—
27	95.00	5.00	380°	365°	—	—	—
28	100.00	—	393°	—	—	300	—

che raccolti graficamente dànno il diagramma rappresentato nella fig. 8 Le temperature di trasformazione sono state determinate sia col metodo termico, che dilatometrico ; l'isteresi di queste miscele è piccolissima e in conseguenza venne segnata quasi una sola linea. Per le miscele ricche in joduro mercurico si riferiscono alla trasformazione tra fase rossa e gialla di detto sale, per quelle ricce in joduro di piombo, ad un fenomeno simile a quello che succede nel sistema joduro-cloruro mercurico e che esamineremo in seguito. Partendo dal joduro mercurico puro si hanno soluzioni solide nella fase gialla di questo sale fino ad una concentrazione del 17 % all'incirca. Tale percentuale venne determinata con buona approssimazione a quella temperatura : coi raffred-

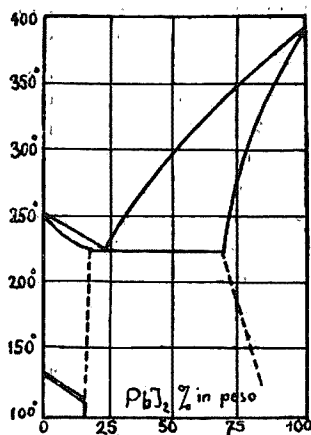



Fig. 8.

damento succede un parziale fenomeno di smescolamento. In corrispondenza alla miscela contenente 23 % di joduro di piombo si ha il minimo sulla linea di liquido a circa 228°; la curva risale poi regolarmente e rapidamente fino al punto di fusione del joduro di piombo puro. La solubilità a stato solido del joduro mercurico nel joduro di piombo si verifica per le miscele contenenti oltre 73 % di questo sale.

I cristalli misti però nel raffreddamento dànno una scomposizione mettendo in libertà soluzione solida più ricca in joduro mercurico e cristalli di joduro di piombo. Circa le trasformazioni che avvengono nel solido dobbiamo considerarne due specie diverse: tra fase gialla e rossa del joduro mercurico e scomposizione dei cristalli misti ricchi in joduro di piombo. La prima avviene regolarmente e senza fenomeni speciali; è da notare che il joduro di piombo provoca un abbassamento nel punto di transizione, relativamento piccolo, analogamente a quanto fu riscontrato da Sandonnini nel sistema joduro-mercurico-joduro di cadmio. La determinazione di tale punto di trasformazione venne effettuata al riscaldamento essendo più netta e marcata. I metodi furono quelli già descritti prima e vennero controllate le temperature col procedimento ottico che si presta molto bene per questo caso. Partendo dal joduro mercurico puro si ha un progressivo abbassamento del punto di trasformazione col crescere della percentuale in joduro di piombo fino ad un punto limite a circa 16 % oltre il quale si ha un nuovo innalzamento. Tale fenomeno serve a definire la solubilità a stato solido in quelle condizioni. Coll'abbassarsi della temperatura si hanno fenomeni di smescolamento assai evidenti: una miscela formata dal 14 % di joduro di piombo e 86 % di joduro mercurico, non dà alcun arresto eutectico mentre, dopo raffreddamento, esaminata al microscopio rivela una struttura tale da non permettere la supposizione che si tratti di cristalli misti. Sono in corso delle esperienze per verificare l'entità di tale fenomeno ed i limiti in cui si manifesta, ma come è intuitivo non è possibile darne al momento attuale un resoconto sicuro, dato il lungo periodo di maturazione e di raffreddamento a cui vengono sottoposte le miscele in esame.

Sistema joduro di piombo - joduro di cadmio.

Non venne studiato poichè non presenta alcun interesse per i fini del presente lavoro.

Sistema ternario: joduro di mercurio - joduro di piombo - joduro di cadmio.

Come si è detto prima venne studiato solo parzialmente e precisamente nel tratto che interessa la trasformazione tra fase rossa e gialla dei cristalli misti ricchi in joduro mercurico. L'esame si estende quindi fino ad una concentrazione del 30 % in joduro di piombo e di cadmio. I metodi di studio furono quelli già descritti e i sali pure. Nella tabella seguente sono raccolti i dati ottenuti:

Num.	Composizione			1° gomito	2° gomito	Arresto	Durata	Trasform.
	HgI_2	PbI_2	CdI_2					
1	95.00	2.50	2.50	249°	246°	—	—	126°
2	90 00	5.00	5.00	247°	242°	—	—	118°
3	85.00	7.50	7.50	247°	239°	—	—	113°
4	80.00	10.00	10.00	246°	235°	—	—	105°
5	75.00	12.50	12.50	248°	236°	—	—	100°
6	70.00	15.00	15.00	249°	229°	—	—	—
7	65.00	17 50	17.50	261°	230°	—	—	—
8	60.00	20.00	20.00	284°	231°	—	—	—
9	85.00	10.00	5.00	244°	234°	—	—	112°
10	80.00	15.00	5.00	239°	?	229°?	—	—
11	75.00	20 00	5 00	234°	?	230°	60	—
12	70.00	25.00	5.00	244°	?	231°	65	—
13	75.00	15.00	10.00	243°	229°	—	—	—
14	70.00	20.00	10.00	244°	—	229°	40	—
15	60.00	30.00	10.00	259°	248°	230°	50	—
16	77.5	20.00	2.50	234°	—	229°	140	—
17	72.5	25.00	2.50	238°	—	231°	110	—
18	90.00	7.50	2.50	247°	238°	—	—	118°
19	92.50	2.50	5.00	253°	248°	—	—	123°
20	87.50	2.50	10.00	258°	254°	—	—	118°
21	95.00	5.00	10.00	254°	247°	—	—	113°
22	80.00	5 00	15.00	260°	250°	—	—	108°
23	82.50	2.50	15.00	264°	260°	—	—	114°
24	75.00	5.00	20.00	269°	261°	—	—	—
25	77.50	2.50	20.00	271°	266°	—	—	108°
26	70.00	10.00	20.00	268°	242°	—	—	—
27	75.00	10.00	15.00	254°	238°	—	—	—
28	65.00	15.00	20.00	274°	236°	—	—	—
29	67.50	22.50	15.00	257°	230°	?	—	—
30	17.50	15.00	2.50	238°	—	231°	50	—

che raccolti in diagramma sono riportati nella fig. 9. Le isoterme di liquido hanno un andamento regolare con un avvallamento in corrispondenza all'eutectico joduro di piombo-joduro mercurico. Cosi pure dicasi per le isoterme di solido. La temperatura di trasformazione subisce un abbassamento di poca entità come appare evidente dal dia-

gramma di stato. Non si verifica il fenomeno che avviene nel sistema joduro-cloruro-bromuro mercurico, dell'abbassamento fortissimo e di gran lunga superiore alla somma dei due singoli. E' da notare che sia il joduro di cadmio che il joduro di piombo diminuiscono in modo notevole l'isteresi della trasformazione; in molti casi non è stato pos-

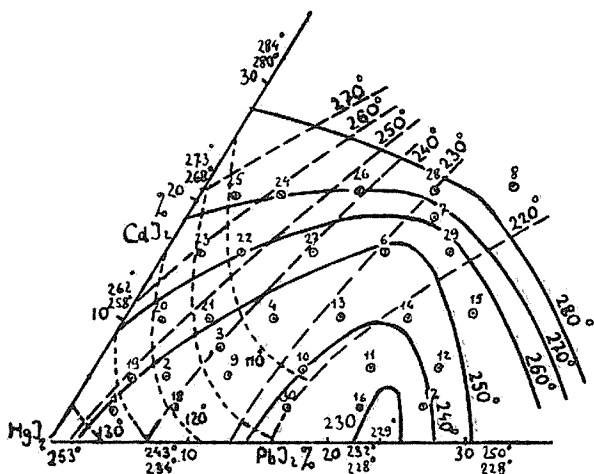



Fig. 9.

sibile tracciare con sicurezza le due linee perchè si confondono in una sola. I metodi seguiti per tali determinazioni furono quelli di cui si è già parlato: nel caso presente non si ebbero le difficoltà che si verificarono nel sistema ternario descritto prima e le indicazioni risultarono molto più nette e precise. In molti casi fu possibile percepire le trasformazioni sia al riscaldamento che al raffreddamento con delle semplici curve termiche senza dover ricorrere alle misure differenziali o dilatometriche.

ESPERIENZE COMPLEMENTARI.

Come si è già accennato, vennero compiute delle esperienze per verificare se un riscaldamento preventivo a temperatura più o meno alta, seguito da una molto energica tempera provocasse delle variazioni nel punto di trasformazione delle varie miscele, analogamente a quanto venne constatato per il joduro puro. In altre parole si volle appurare se la presenza di piccole quantità di sostanze miscibili a stato solido

col joduro mercurico influisse sull'equilibio interno del joduro mercurico. Dalle esperienze di Bokhorst ([31]) risulta che per questo sale puro avvengono i seguenti fenomeni; dei tubi capillari di vetro contenenti il joduro puro e chiusi alla lampada, vengono riscaldati a temperatura variabile da 130° a 257°, raffreddati di colpo in aria liquida, portati in termostato a 18° e si osserva dopo quanto tempo avviene la trasformazione tra fase gialla e rossa. Il suddetto A. ha trovato che quanto più alta è stata la temperatura del riscaldamento preventivo, tanto più è rapida questa trasformazione. E' noto come riscaldando il joduro mercurico si abbia la trasformazione dalla fase rossa nella gialla a 130° e quindi il colore diventa sempre più cupo a partire da 180° assumendo a 250° una tinta arancione carica e fondendo passa addirittura al bruno rossastro. Però questa trasformazione avviene in modo continuo e non si verifica alcuna variazione di forma cristallina, nè la benchè minima discontinuità termica o dilatometrica, come risulta dai lavori di Van der Ven ([32]). Lo Smits ammette (l. c. pag. 266) che: « l'joduro di mer-
« curio è una sostanza che si mette molto rapidamente in equilibrio
« interno. Invece l'equilibrio eterogeneo subisce facilmente dei ritardi.
« E' noto infatti come si possa portare la fase rossa al di là della tem-
« peratura di trasformazione senza che questo fenomeno avvenga, e si
« può d'altra parte tenere per qualche tempo la fase gialla inalterata
« sotto tale temperatura. La velocità con cui si stabilisce tale equilibrio
« cresce con la temperatura . . . .

« . . . . . ci si potrà aspettare che si produca una separazione diret-
« tamente apprezzabile dei cristalli misti gialli e rossi dal momento
« che la temperatura dello stato d'equilibrio interno, che viene fissata
« con brusco raffreddamento, verrà a trovarsi oltre un certo limite. Se
« al contrario questa temperatura sarà situata inferiormente a tale va-
« lore, la scissione non sarà immediata, o per lo meno non molto co-
« spicua, tuttavia si produrrè una certa quantità di germi che favori-
« ranno naturalmente l'apparizione di una determinata fase. Più la
« temperatura a cui avviene l'incontro della zona eterogenea dei cri-
« stalli misti rossi e gialli sarà elevata e più si favorirà la formazione
« dei germi. Questo spiega perchè la velocità d'apparizione della fase
« rossa a 18° è tanto più forte, quanto più la massa è stata raffreddata
« a partire da una più alta temperatura ».

Dunque lo Smits ritiene, in base alla sua teoria, che la fase gialla rombica, che passa in modo continuo al colore arancione col crescere della temperatura, sia costituita da una miscela che tende ad arric-

([31]) v. *Smits*, l. c. ([32]) v. *Smits*, l. c.

chirsi rispetto al pseudo costituente rosso man mano che si riscalda: quando entra in fusione, la fase solida sarebbe intermedia tra quella rossa e quella gialla, mentre il liquido conterrebbe notevole quantità della prima (Smits pag. 290-291). Tali concetti sono resi evidentissimi dall'impiego di diagrammi di equilibrio complesso che qui non è il caso di riprodurre e che sono diffusamente discussi nell'opera citata.

Premesse queste considerazioni era logico che si presentasse la seguente domanda: Una o più sostanze che agiscono sulla temperatura di trasformazione del joduro mercurico spostandola positivamente o negativamente, avranno influenza sulla formazione della fase mista e sulla sua decomposizione?

Per rispondere a tale quesito ho effettuate le esperienze qui appresso descritte:

Due serie di miscele a tenore vario in sostanze estranee vennero preparate e controllate.

Una piccola quantità delle varie miscele (gr. 0,10) fu introdotta in tubi di vetro del diametro interno di circa mm. 0,6. Questi tubi, dopo eliminata parzialmente l'aria col riscaldamento, vennero chiusi alla lampada e quindi si fece fondere la miscela in modo che, per solidificazione, aderisse alle pareti dando una superficie assai notevole. I tubi così preparati si conservarono per 120 giorni a circa 15°-18° e poi vennero assoggettati alle prove di riscaldamento e di tempera. Il riscaldamento si effettuò in bagno ad olio di vasellina, e per essere certi della temperatura uniforme, i tubi vi si mantennero per circa 1 ora. Dopo il raffreddamento, compiuto per immersione in aria liquida, si trasportavano i tubetti in un grande bagno d'acqua a 12°,6. Si ebbero così i risultati seguenti:

Composizione delle miscele.

Num.	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgI_2	PbJ_2	CdI_2
1	0.42	0.46	99.12	—	—
2	1.52	0 54	97.94	—	—
3	0.47	1.60	97.93	—	—
4	1.58	1.39	97.03	—	—
5	2.32	2.08	95.60	—	—
6	3 86	1.96	94.18	—	—
7	8 32	2.15	89.53	—	—
8	—	—	96 12	1.86	2.02
9	—	—	92.76	4.72	2.52
10	—	—	86.84	8.54	4.62

Prove di riscaldamento.

Numero	Tempo dopo cui appare la fase rossa (raffr. normale)	Temperatura di riscaldamento	Tempo dopo cui appare la fase rossa (raffr. in aria liquida)
1	1h,10'	200°	1h
1	—	220°	40'
1	—	240°	15'
1	—	260°	30''
2	2h,15'	200°	1h,55
2	—	240°	30'
2	—	260°	3'
3	26h	200°	5h,15'
3	—	240°	2h,30'
3	—	260°	40'
4	24h	200°	4h,55'
4	—	240°	2h,25'
4	—	260°	38'
5	42h	200°	8h,30'
5	—	240°	3h,10'
5	—	260°	50'
6	41h	200°	7h,50'
6	—	240°	3h
6	—	260°	48'
7	80h	200°	18h
7	—	240°	3h,40'
7	—	260°	1h,5'
8	15'	200°	5'
8	—	240°	1',30''
8	—	260°	10''
9	25'	200°	12'
9	—	240°	4'
9	—	260°	2'
10	45'	200°	22'
10	—	240°	10'
10	—	260°	4',30''

Dall'esame dei dati raccolti in queste esperienze si può verificare come sussista sempre il fenomeno di accelerazione nella trasformazione tra fase gialla e rossa del joduro mercurico in funzione della temperatura di riscaldamento preventivo, quando si raffreddi il campione in esame nell'aria liquida in modo da fissarne le condizioni esistenti a temperatura elevata. Il numero di esperienze eseguite non è sufficiente

per fare con sicurezza delle deduzioni quantitative su tale fenomeno, ma però si può notare come fino ad un certo limite di sostanze estranee si abbiano delle velocità di trasformazione crescenti; oltre tale quantità invece si tende ad un valore limite. Nelle miscele 1 e 2 si ha rispettivamente un tempo, prima che si manifesti la fase rossa, di 30 secondi e di 3 minuti primi. Nella prima si ha un tenore del 0,46 % in $HgBr_2$ e nella seconda del 0,54 % mentre $HgCl_2$ è rispettivamente 0,42 % e 1,52 %.

Nelle miscele 3, 4, 5, 6 e 7 tutte superiori all' 1 % in bromuro mercurico e (tranne la N. 3) con notevoli percentuali in cloruro, si hanno invece dei valori che differiscono relativamente poco e precisamente nello stesso ordine: 40′; 38′; 50′; 48′; 1^h,5′. È da notare che il n. 7 contiene 2,15 % $HgBr_2$ e 8.32 % $HgCl_2$, mentre la n. 3 rispettivamente ne ha 1,60 e 0,47 %. Potrebbe darsi che a temperatura elevata si avesse una scissione della soluzione solida, il raffreddamento in aria liquida fisserebbe tale stato di cose permettendo l'esistenza a temperatura ordinaria di una soluzione solida che si trasforma presso a poco in condizioni costanti, nonchè di altra più ricca.

Comunque sia, intendo di comunicare i dati suddetti *solo come esperienze preliminari* avendo in corso d'esecuzione altre prove dirette a confermare tali fatti in modo più ampio e sicuro nonchè a cercare di spiegarli. E si comprende come tali prove, per necessità di seguire trasformazioni lentissime, non possano a meno di richiedere un tempo assai lungo.

CONCLUSIONI.

1) Venne studiato completamente il sistema binario cloruro mercurico-bromuro mercurico, definendo il relativo diagramma di stato.

2) Venne eseguito completamente lo studio del sistema ternario joduro mercurico-cloruro mercurico-bromuro mercurico, per quanto concerne le superfici di liquido e le trasformazioni mettendo in luce l'influenza reciproca di cloruro e bromuro mercurico sulla temperatura di transizione tra fase rossa e fase gialla del joduro mercurico.

3) Fu studiato completamente il sistema binario joduro mercurico-joduro di piombo, definendo ilrelativo diagramma di stato.

4) Venne parzialmente studiato il sistema ternario joduro mercurico-joduro di cadmio-joduro di piombo, avuto specialmente riguardo alle trasformazioni.

5) Furono effettuate alcune esperienze sulla variazione della temperatura del punto di trasformazione di soluzioni solide di joduro

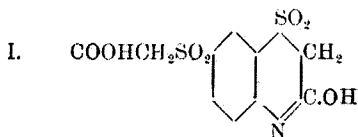
mercurico con altre sostanze in rapporto alla temperatura del riscaldamento preventivo seguito da energico raffeeddamento in relazione ai lavori di Smits e Bokhorst sulla teoria dell'allotropia.

6) Mi riservo di comunicare, appena possibile, altre esperienze che ho in corso d'esecuzione per confermare alcuni punti del presente lavoro.

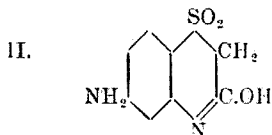
Torino. — Laboratorio di chimica generale e docimastica del R. Politecnico. Gennaio 1926.

FINZI C. e PAGLIARI E. — Nitroderivati di eteri della tioresorcina.

In una nota precedente [1] avevano descritto l'acido solfazon-7-solfonacetico:

I. $COOHCH_2SO_2$ — SO_2, CH_2, $C.OH$, N

nel quale gli idrogeni del gruppo metilenico nucleare sono atti per la vicinanza del gruppo solforilico alle reazioni di copulazione con i diazoderivati.

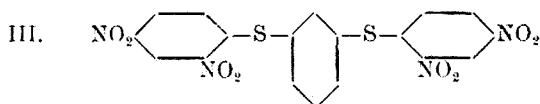
Claasz [2] aveva anche preparato il 6-aminosolfazone:

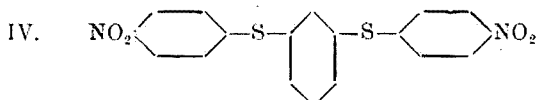
II. SO_2, CH_2, NH_2, $C.OH$, N

il quale oltre che funzionare da copulante, può per la presenza dell'aminogruppo funzionare anche da diazoderivato, permettendo così la preparazione di tetrazocomposti.

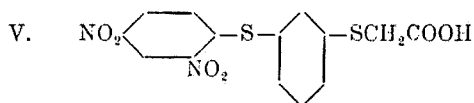
(1) Questa Gazzetta, 55, 859 (1925). (2) Ber., 45, 755 (1912).

Abbiamo eseguito le esperienze che qui descriviamo con lo scopo di sostituire nel nostro acido solfazonsolfonacetico, il gruppo acetico eterificante con altri radicali contenenti nitrogruppi e arrivare quindi per riduzione a derivati del solfazone contenenti aminogruppi nel nucleo laterale: i nuovi prodotti conservando la loro caratteristica proprietà di copulanti avrebbero inoltre funzionato da diazo-composti permettendo così di aumentare il numero e le nuances dei coloranti solfazonici.

Abbiamo anzitutto provato la condensazione della tioresorcina con il 2-4 binitroclorobenzolo: la condensazione avviene facilmente con formazione della bis (2-4 binitrofenil) tioresorcina:

III. NO_2 —S— —S— NO_2
NO_2 NO_2

Ma per quanto più lentamente in dipendenza della minor labilità dell'alogeno abbiamo constatato che anche il p-nitroclorobenzolo può reagire con la tioresorcina per formare la bis (4-nitrofenil)tioresorcina:

IV. NO_2 —S— —S— NO_2

Ma per avere la possibilità di un nucleo tiazinico bisognava conservare un radicale acetico come catena eterificante di uno dei due solfidrili, arrivare cioè alla formazione di un etere misto della tioresorcina. Facendo reagire una molecola del ditiofenolo con una molecola di binitroclorobenzolo, tutti e due i gruppi solfidrilici reagiscono e si ottiene sempre il dietere III mentre una parte della tioresorcina resta libera; facendo reagire invece su una molecola di tioresorcina una molecola di acido monocloroacetico, e dopo breve tempo una molecola di binitroclorobenzolo, si ottiene per quanto non con larghi rendimenti, l'acido 2-4 binitrofenil-tioresorcinmonoacetico:

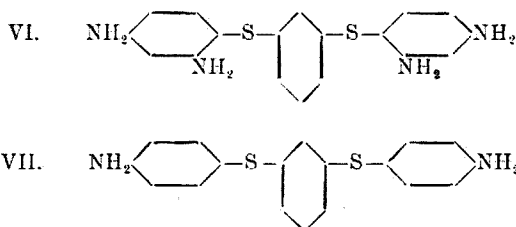
V. NO_2 —S— —SCH_2COOH
NO_2

insieme si formano sempre notevoli quantità del composto III e piccole quantità di acido tioresorcindiacetico.

Ma mentre l'acido tioresorcindiacetico si lascia facimente nitrare e il nitroacido ridotto dà la chetotiazina corrispondente (3), non altrettanto avviene per l'acido V dal quale non appiamo ottenuto alcun prodotto di nitrazione.

Per questa via non è dunque possibile arrivare ai derivati desiderati i quali saranno di più facile preparazione quando si potrà disporre del nitro 2-4 fenildimereaptano che ancora non si conosce.

Di alcuni eteri descritti abbiamo preparato i corrispondenti aminoderivati:

VI. NH_2 —S— —S— NH_2
NH_2 NH_2

VII. NH_2 —S— —S— NH_2

Le basi ottenute sono composti stabili i cui diazoderivati possono naturamente servire nelle reazioni di copulazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Bis [2-4 binitrofeniltioresorcina] (form. III).

Gr. 2,84 di tioresorcina sciolti in 10 cc. di alcool etilico vengono addizionati di una soluzione acquosa concentrata contenente gr. 1,60 di idrato sodico: al tiofenato così ottenuto si aggiunge a piccole quantità e agitando fortemente una soluzione di gr. 8,1 di 2-5 clorobinitrobenzolo in 40 cm^3. di alcool bollente. Si forma dapprima un liquido rossastro, mentre va separandosi un composto giallo pastoso che si rapprende in grumi: riscaldando qualche tempo a ricadere il prodotto si fa friabile e si può quindi polverizzare facilmente. Si filtra a caldo, si lava con un solvente per asportare l'eventuale binitroclorobenzolo che non ha reagito, e poi con acqua calda per eliminare il cloruro di sodio; il prodotto si purifica facendolo ricristallizzare dal benzolo. Così

(3) Questa Gazzetta, 48, II, 113 (1918).

ottenuto si presenta in piccoli aghi gialli p. f. 168°, assai poco solubili nei comuni solventi organici:

trov. %: C 45,80; H 2,38; N 11,78.
per $C_{18}H_{10}O_8N_4S_2$ calc. : 45.57; 2,11; 11,81.

Bis [4-nitrofenil]tioresorcina (form. IV).

La condensazione si eseguisce in modo analogo alla precedente, per quanto in questo caso essa si compia più lentamente e meno completamente. Si prepara anzitutto il tiofenato aggiungendo alla soluzione alcoolica di tioresorcina la soluzione concentrata di idrato sodico nella proporzione di due molecole per ogni molecola di ditiofenolo: a parte si prepara una soluzione alcoolica bollente contenente due molecole di p-nitroclorobenzolo e questa si versa adagio e agitando energicamente in quella contenente il tiofenato: la miscela arrossa fortemente e separa mentre la temperatura diminuisce, notevoli quantità di nitroclorobenzolo inalterato. Si rimette la massa a ricadere: tutto ritorna in soluzione ma prolungando il riscaldamento si va separando il prodotto di condenzazione come composto giallo: dopo circa due ore di riscaldamento, si filtra alla pompa il prodotto separatosi, si lava con acetone e poi con acqua, e si purifica facendolo cristallizzare dall'acido acetico bollente: cristalli gialli p. f. 138°, alquanto solubili in alcool, acido acetico, cloroformio:

trov. %: C 56,49; H 3,42; N 7,14.
per $C_{18}H_{12}O_4N_2S_2$ calc. : 56,25; 3,12; 7,29.

Il prodotto sciolto in cloroformio e addizionato di una soluzione pure cloroformica di bromo, svolge acido bromidrico, formando un bromoderivato che non fu analizzato.

Acido 2-4 binitrofeniltioresorcinacetico (form. V).

Per la preparazione di questo composto bisogna far agire successivamente sulla tioresorcina prima l'ac. monocloroacetico e poi il binitroclorobenzolo; anche operando in questo modo si formano sempre delle notevoli quantità di prodotto III: operando inversamente la quantità di acido binitrofeniltioresorcinacetico che si ottiene è trascurabile, poichè si separa quasi esclusivamente l'etere III.

Gr. 1,88 di acido monocloroacetico (1 mol.) disciolti in 10 cc. di alcool vengono neutralizzati con una soluzione acquosa concentrata di

soda caustica: si prepara a parte il tioresorcinato sciogliendo gr. 2,84 (1 mol.) di tioresorcina in 10 cmc. di alcool e aggiungendo gr. 1,16 di NaOH sciolta in poca acqua. Le due soluzioni si riuniscono agitando e poi si lasciano in riposo per qualche tempo: il liquido rimane limpido o possono separarsi lieve quantità di cloruro di sodio. Alla massa si aggiunge quindi una soluzione alcoolica bollente di gr. 4,04 di binitroclorobenzolo (1 mol.) in 25-30 cmc. di alcool e si riscalda a b. m. per qualche tempo: si separano così quantità variabili di bis (2-4 binitrofenil) tioresorcina mentre il binitrofeniltioresorcinacetato sodico resta in soluzione: Si filtra alla pompa, si diluisce il filtrato con poca acqua e si distilla completamente l'alcool; per raffreddamento della soluzione si separa cristallizzato il sale sodico dell'acido cercato. Questo sale sodico raccolto, si diseioglie in acqua e la soluzione si versa a sottile filetto in un acido cloridrico o in acido acetico diluito: cristallizza così rapidamente l'acido binitrofeniltioresorcinacetico che raccolto e lavato con acqua si purifica facendolo cristallizzare dall'acido acetico concentrato o dall'alcool bollenti, dalle cui soluzioni si separa in piccoli cristallini gialli, lenticolari p. f. 146°.

trov. $^0/_0$: C 46,38; H 3,27; N 7,83.
per $C_{14}H_{10}O_6N_2S_2$ calc. : 45,90; 2,73; 7,65.

Bis [2-4 diaminofenil]tioresorcina (form. VI).

Gr. 5 di nitroderivato III finemente macinati vengono bagnati con un po' di alcool e spappolati in 30 cmc. circa di acido cloridrico concentrato: la massa scaldata a lieve calore si addiziona a piccole aggiunte di limatura di stagno e così il nitroetere passa a poco a poco in soluzione. Quando questa è completa e quasi incolora, si diluisce abbondantemente con acqua, si precipita lo stagno con acido solfidrico, e si concentra il filtrato a piccolo volume: aggiungendo alla soluzione concentrata e raffreddata un ugual volume di acido cloridrico concentrato si separa il cloridrato della base che si purifica, sciogliendolo in acqua, decolorando con carbone animale e riprecipitando con acido cloridrico. Il cloridrato che così si ottiene si presenta in lunghi sottili aghi bianchi che lasciati lungo tempo all'aria o in essicatore perdono l'acido cloridrico e si trasformano nella base libera: questa è solubile nell'acqua e quindi le soluzioni acquose dei suoi sali non precipitano se alcalinizzati con carbonati alcalini.

trov. $^0/_0$: N 15,5 e 15,6.
per $C_{18}H_{18}N_4S_2$ calc. : 15,8.

La base trattata con cloruro di benzoile in presenza di alcali separa un prodotto che purificato per cristallizzazione dall'acido acetico concentrato fonde a 234°-235°: questo prodotto non rappresenta però il tetrabenzoilderivato della base perchè le determinazioni d'azoto diedero risultati non corrispondenti a quelli calcolati per il tetrabenzoilderivato, ma alquanto superiori. Che però la base contenga 4 aminogruppi resta confermato dalle titolazioni eseguite con soluzione $^{N}/_{10}$ di nitrito sodico che diedero questi risultati:

$NaNO_2$ % = 55,60 e 55,70

mentre il teorico è » = 55,2.

Il diazoderivato si presta naturalmente alle reazioni di copulazione.

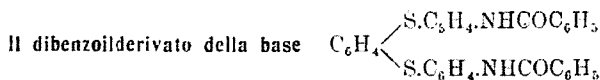
Bis [4-aminofenil]tioresorcina (form. VII).

La riduzione si eseguisce in modo analogo al precedente, facendo agire sul nitroderivato finemente macinato e sospeso in acido cloridrico concentrato, della limatura di stagno: in questo caso però la base che si forma non passa in soluzione, così che di mano in mano che la riduzione procede, si vede il nitroderivato giallo cambiarsi in una sostanza bianca che rappresenta il sale doppio della diamina con cloruro stannico. Quando la trasformazione è completa, si raccoglie il prodotto insolubile, si sospende in acqua e si precipita lo stagno con H_2S: la soluzione filtrata, si concentra a piccolo volume, si lascia raffreddare e si aggiunge HCl concentrato. Si separa così il cloridrato della base in aghetti bianchi che si purificano sciogliendoli in acqua, decolorandone la soluzione con carbone animale, e riprecipitando con aggiunta di HCl:

trov. %: N 7,17.

per $C_{18}H_{16}N_2S_2.2HCl$ calc. : 7,05.

Il cloridrato perde lentamente l'acido cloridrico per trasformarsi nella base libera: questa non è solubile in acqua è può venir precipitata dalle soluzioni dei suoi sali per aggiunta di carbonato o acetato sodico. Le soluzioni del cloridrato trattate con acido nitrico precipitano il nitrato bianco, cristallino.

Il dibenzoilderivato della base $C_6H_4\langle{S.C_6H_4.NHCOC_6H_5 \atop S.C_6H_4.NHCOC_6H_5}$

Si ottiene trattando la soluzione acquosa del cloridrato della base con cloruro di benzoile in presenza di alcali: il prodotto purificato per

cristallizzazione dell'acido acetico concentrato si separa in minutissimi aghetti p. f. 214°, poco solubili in alcool e in benzolo.

trov. %: N 5,11.
per $C_{32}H_{24}O_2N_2S_2$ calc. : 5,26.

Parma. — Istituto di chimica farmaceutica della R. Università. Gennaio 1926.

BERNARDI Alessandro. — Comportamento degli acetati di pentamercurioacetanilide e tetramercurioacetanilide colloidali.

I. — Diversi autori seguendo il metodo descritto da L. Pesci [1] per ottenere la parabromodimetilanilina, poterono stabilire la posizione degli atomi di mercurio in diversi composti mercurio-organici aromatici: così fu dimostrata la costituzione degli acetati di tetramercurioacetanilide [2], di dimercurioanilina [3], e di trimercurioacetanilide [4]. Non era pertanto fuori di luogo pensare che la bromurazione di una sostanza organica aromatica fosse sempre possibile quando era possibile prepararne il relativo composto mercuriato, e, poichè tale reazione era stata vantaggiosamente usata per determinare la posizione del mercurio nell'anello aromatico, sostituendo a questo il bromo, sembrava interessante tentare se questa reazione si fosse ugualmente verificata anche in quei casi in cui vi sono molti atomi di mercurio da sostituire e dove, per essere molto grande il numero degli atomi di bromo da fare entrare nell'anello aromatico, non era possibile la bromurazione diretta.

E come interessante conseguenza tentare di sostituire solo parzialmente il bromo al mercurio ed ottenere così composti mercuriati e bromurati insieme, che si ritengono ancora non noti.

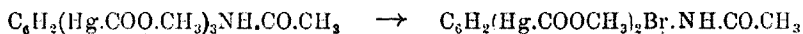
La reazione fu eseguita con bromo disciolto in soluzione acquosa di bromuro di potassio e permise di realizzare facilmente quanto si prevedeva. Essa trova spiegazione nel pensare che in un primo tempo fra l'acetato mercurio-organico e il bromuro alcalino si formi il bromuro del composto mercurio-organico e questo reagisca in un secondo tempo

(1) Questa Gazzetta, 23, B, 251. (2) *Raffo* e *Rossi*, Questa Gazzetta, 44, 2, 109. (3) *Vecchiotti*, Questa Gazzetta, 44, B, 34. (4) *Rossi*, Questa Gazzetta (1922).

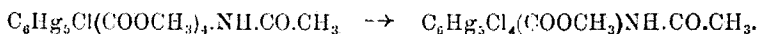
col bromo libero per dare origine a bromuro mercurico e al bromoderivato organico. Fu assai facile infatti dall'acetato di pentamercurioacetanilide ottenere la pentabromoacetanilide:

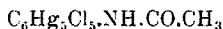
$$C_6(Hg.COO.CH_3)_5NH.CO.CH_3 \rightarrow C_6Br_5NH.CO.CH_3$$

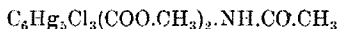
inoltre l'acetato di 2-4 6 trimercurioacetanilide, analogamente trattato, diede l'acetato di monobromodimercurioacetanilide :

$$C_6H_2(Hg.COO.CH_3)_3NH.CO.CH_3 \rightarrow C_6H_2(Hg.COOCH_3)_2Br.NH.CO.CH_3$$

si può pertanto ritenere che il metodo di bromurazione dei composti aromatici, per mezzo della formazione del relativo composto mercuriato e relativa trasformazione di questo nel composto bromurato, deve, con ogni probabilità, ritenersi metodo generale e può usarsi con profitto specialmente nella bromurazione di quei composti pei quali essa non è direttamente possibile. E se si pensa quanto grande è la possibilità di ottenere composti mercurio-organici, si può ritenere che questo metodo assai semplice, in certi casi possa sostituire il metodo della diazotazione o almeno completarlo dove non sia del tutto applicabile.

II. — Riconosciuta così in modo sicuro l'azione del bromo, parve interessante conoscere quale fosse l'azione dei sali alogenati alcalini sulla soluzione acquosa di acetato di pentamercurioacetanilide. Questa fu trattata con soluzione acquosa di cloruro sodico a diverse concentrazioni: il precipitato fioccoso bianco che si ottenne, dopo opportuni lavaggi fu seccato e analizzato. Ma non fu possibile avere numeri in ogni caso concordanti. Le analisi dimostrarono infatti che, a seconda delle concentrazioni delle soluzioni che fra loro reagivano, si ottenevano composti diversi, nei quali avveniva soltanto la parziale sostituzione del gruppo $COO.CH_3$ col ione cloro. La reazione avvenuta per opera del cloruro sodico diede prodotti che all'analisi fornirono risultati pei quali i composti ottenuti possono rappresentarsi colle formule:

$$C_6Hg_5Cl(COOCH_3)_4.NH.CO.CH_3 \rightarrow C_6Hg_5Cl_4(COOCH_3)NH.CO.CH_3.$$

Ma in altre reazioni i risultati cui si giunse fornirono conclusioni assai meno sicure. Infatti in un caso il composto ottenuto dava risultati analitici che per il mercurio potevano riferirsi alla formula:

$$C_6Hg_5Cl_5.NH.CO.CH_3$$

a questo risultato tuttavia non corrispondeva il cloro, e se in altro composto la determinazione del cloro come cioruro d'argento conduceva alla formula:

$$C_6Hg_5Cl_3(COO.CH_3)_2.NH.CO.CH_3$$

ad essa non corrispondeva la determinazione del mercurio.

Di quì era naturale il sorgere del dubbio che l'aggiunta di cloruro sodico provocasse la formazione di un precipitato, non per fenomeno di salificazione (con semplice sostituzione cioè del gruppo $COO.CH_3$) ma per fenomeno di coagulazione, dalla quale non poteva tuttavia escludersi del tutto la salificazione; il composto che si otteneva sarebbe stato la risultante della salificazione e della coagulazione. La natura colloidale [5] dell'acetato di pentamercurioacetanilide giustificava perfettamente tale ipotesi.

I colloidi possono coagulare per l'azione degli elettroliti e tali coaguli trattengono come composti di adsorbimento tanto quei cristalloidi che servono a stabilizzarli, come quegli elettroliti che agiscono da coagulatori. Nei composti di adsorbimento i componenti non coesistono secondo costanti rapporti molecolari, e perciò dimostrano di possedere una combinazione che varia assai a seconda delle circostanze; ma d'altra parte non è escluso che i composti di adsorbimento si formino secondo leggi determinate [6] non così semplici come quelle che regolano la salificazione, leggi di cui si occuparono specialmente Biltz [7] e Müller [8], i quali dimostrarono come sostanze già ritenute per veri composti a composizione chimica definita, altro non sono se non prodotti di adsorbimento che variano a seconda delle diverse condizioni di esperienza.

Raggiungendosi il limite di adsorbimento avviene la coagulazione che, secondo Rossi, dipende appunto da fenomeni di adsorbimento o positivi o negativi [9].

Queste premesse hanno trovato conferma nelle esperienze più avanti descritte, per le quali è lecito concludere:

A) nella reazione che avviene tra soluzione acquosa di acetato di pentamercurioacetanilide e soluzione acquosa di cloruro sodico a concentrazione nota e proporzionalmente crescente (una molecola di ace-

[5] Questa Gazzetta, **42**, B, 623. [6] *Van Bemmelen I.*, pr. **2**, 23 (1880). [7] *Biltz.*, Ber., **37**, 719 e 1095 (1904). [8] *Muller*, Z., Ann. Chim., **52**, 321 (1907). [9] *Rossi*, Questa Gazzetta, **54**, Fasc. IV, 227.

tato di pentamercurioacetanilide fu fatta reagire successivamente con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 20 molecole di cloruro sodico): si forma un precipitato che con ogni probabilità è dovuto contemporaneamente a salificazione e ad adsorbimento. Ciò può dedursi dall'andamento della curva tracciata nel diagramma A - che segue - dove le ascisse segnano le progressive concentrazioni del cloruro sodico e le ordinate le quantità di cloro successivamente adsorbite da una stessa quantità di acetato di pentamercurioacetanilide per le quantità progressivamente crescenti di cloruro sodico.

L'andamento della curva starebbe a dimostrare che la quantità di cloro adsorbito, entro i limiti in cui si è operato, è una funzione diretta della concentrazione delle soluzioni di pentamercurioacetanilide.

B) Nella reazione che avviene fra soluzione acquosa di acetato di pentamercurioacetanilide e soluzione acquosa di bromuro sodico, a concentrazione nota e proporzionalmente crescente (una molecola d'acetato di pentamercurioacetanilide fu fatta reagire con mezza, 2, 4, 5, 6, 7, 10 molecole di bromuro sodico), il fenomeno di adsorbimento del bromo, si manifesta fino ad un certo punto in modo proporzionale alla concentrazione del bromuro sodico, passa per un massimo e poi diviene nullo. E' da notarsi che in questa reazione si forma un precipitato soltanto per l'aggiunta di mezza molecola, 2 molecole, 4 molecole di bromuro sodico: l'intorbidamento si fa poi sempre più lieve fino a scomparire. Nella curva rappresentata dal diagramma B che segue, ciò trova evidente corrispondenza, poichè il rapporto 1 : 4 fra acetato di pentamercurioacetanilide e bromuro sodico verrebbe a rappresentare il *maximum* dell'adsorbimento, cioè la coagulazione. E' a questa concentrazione infatti cui risponde la massima quantità (gr. 0,00402) di bromuro sodico adsorbito. Per il rapporto 1 : 10 l'adsorbimento è uguale a zero; cioè: in altre parole, se l'adsorbimento è funzione riservata alle valenze secondarie ([10]), si può concludere che le valenze secondarie di una molecola di acetato di pentamercurioacetanilide rendono possibile l'adsorbimento massimo di quattro molecole di bromuro sodico; oltre a questo rapporto l'adsorbimento non è più possibile, forse perchè non esistono più valenze secondarie capaci di adsorbire.

C) Nella reazione che avviene fra soluzione acquosa di acetato di pentamercurioacetanilide e soluzione acquosa di ioduro sodico, a concentrazione nota e proporzionalmente crescente (una molecola di acetato di pentamercurioacetanilide è fatta reagire con 2, 4, 5, 6, 7 molecole di

([10]) *Padoa*, Questa Gazzetta, 52, II, 189; *Rossi*, Questa Gazzetta, 54, I, 65.

ioduro sodico) il fenomeno di adsorbimento si manifesta fino ad un certo limite proporzionale alle concentrazioni del ioduro sodico, per poi manifestarsi in modo del tutto contrario. Va notato che anche in questo caso si osserva il formarsi del precipitato fino a raggiungere la coagulazione (rapporto 1 : 4 fra acetato di pentamercurioacetanilide e ioduro sodico); nella secondo parte della curva del diagramma C più avanti riportato, valgono le stesse considerazioni fatte relativamente al bromuro sodico.

III. — Stabilito così che i sali alogenati alcalini agiscono sull'acetato di pentamercurioacetanilide in modo da provocare la formazione di composti di adsorbimento, secondo rapporti che variano da elettrolita ad elettrolita, e che, pur essendo molto complessi, come sempre avviene nei fenomeni di adsorbimento, seguono il principio, dirò così, generale per il quale la quantità adsorbita è, entro certi limiti, funzione positiva dell'elettrolita adsorbito, non mi è sembrato fuori di luogo approfondire queste ricerche e cercare di stabilire in che misura entrassero a far parte dei composti di adsorbimento e l'anione e il catione dell'elettrolita adsorbito; se cioè le particelle colloidali compiessero una selezione sugli ioni provenienti dalla dissociazione elettrolitica di quei sali che ponevo come sostanze da adsorbire. Ciò in conseguenza di quanto è da tempo dimostrato, che le particelle colloidali non si comportano nello stesso modo verso gli ioni di differente carica, ma assorbono in prevalenza o gli uni o gli altri a seconda della loro carica o, con ogni probabilità, della loro speciale natura.

Le particelle colloidali, in conformità a quanto Rossi [11] ha supposto, sarebbero cariche o positivamente o negativamente, a seconda che gli ioni adsorbiti dalle particelle stesse e provenienti dalla dissociazione elettrolitica dei cristalloidi stabilizzatori, sono in prevalenza o positivi o negativi. E se si immagina che ad una particella colloidale, supponiamo positiva, si uniscano in prevalenza degli ioni positivi, provenienti dalla dissociazione di un elettrolita, si comprende come la particella aumenti la propria carica; in questo caso l'elettrolita non può che aumentare la stabilizzazione del colloide e quindi la sua azione andrà a sommarsi a quella degli elettroliti stabilizzatori che, come diversi autori ritengono, sono necessari per l'esistenza dello stato colloidale. Se invece alla stessa particella di carica positiva, perchè ha adsorbito ioni positivi provenienti dagli elettroliti stabilizzatori, si uniscono altrettanti ioni negativi, provenienti da altro elettrolita aggiunto, la

[11] Questa Gazzetta, 52, 227 (1924).

particella perderà la propria carica elettrica ed il colloide coagulerà; l'elettrolita in questo caso sarebbe un coagulatore perchè annullerebbe l'azione sopra ricordata degli elettroliti stabilizzatori. Ma se ad essa particella si unisce un numero di ioni negativi superiori a quelli che davano alla stessa particella la carica positiva, la particella pur rimanendo sempre carica elettricamente, lo sarà tuttavia di segno opposto alla carica precedente. Ciò trova riscontro nel fatto che molte volte una data quantità di elettrolita produce la coagulazione e una quantità superiore scioglie il coagulo, invertendo la carica della particella. Quindi uno stesso elettrolita, a seconda della sua concentrazione, può agire come stabilizzante o destabilizzante il sistema colloidale. Questi fatti spiegano come le particelle colloidali esercitino un'azione selettiva sugli ioni assorbendo prevalentemente o gli ioni positivi o gli ioni negativi e ciò in dipendenza di molti fattori, primo fra i quali è senza dubbio la peculiare natura delle particelle stesse, natura la cui essenza è possibile intravedere, ma sulla quale, almeno per quanto mi è noto, nulla ancora di preciso si può dire.

Ciò premesso, ecco i risultati delle esperienze più avanti descritte. L'acetato di tetramercurioacetanilide reagisce col cloruro rameico, dando origine ad un composto fioccoso che si raccoglie al fondo del recipiente. Le determinazioni eseguite dimostrano che tale composto è dato dallo adsorbimento del cloro e del rame e precisamente che il cloro è sempre adsorbito in quantità maggiore del rame, con un procedere che può riassumersi in questo modo (esprimendo in millesime parti di molecola le quantità di rame e di cloro adsorbite): per una stessa quantità di acetato di tetramercurioacetanilide che reagisca con quantità proporzionali e progressivamente crescenti di cloruro rameico, il rame è in un primo tempo subito adsorbito, in misura pressochè totale rispetto alla quantità presente e si ha un massimo di adsorbimento (millimolecole 0,114) per il rapporto molecolare acetato di tetramercurioacetanilide: cloruro rameico uguale a 1 : 3, mentre per gli stessi rapporti il cloro è adsorbito in modo quasi parallelo al rame, benchè in misura superiore; di poi l'adsorbimento del rame raggiunge per il rapporto molecolare 1 : 4 il minimo di millimolecole 0,01785, mentre quello del cloro raggiunge con un rapido aumento il massimo di millimolecole 0,3438 (almeno entro i limiti cui si operò). Di qui l'adsorbimento del rame aumenta in modo continuo, mentre quello del cloro decresce assai rapidamente; per il rapporto molecolare 1 : 5 il rame da millimolecole 0,01785 sale a millimolecole 0,0476 e il cloro invece da millimolecole 0,3438 discende a millimolecole 0,2098. Per i rapporti molecolari 1 : 6, 1 : 8, 1 : 10 il rame continua ad essere adsorbito in misura sempre mag-

giore, mentre il cloro dopo essere disceso ad un minimo per il rapporto 1 : 6. riprende ad essere adsorbito in maggiore quantità, ma con differenze minori in confronto dei rispettivi adsorbimenti del rame. col progredire dei singoli rapporti (v. Diagramma D).

La reazione fra acetato di tetramercurioacetanilide e cloruro di bario, ha dato risultati che hanno analogia colle esperienze sopra descritte; anche in questo caso si origina nello reazione un composto fioccoso che deposita al fondo del recipiente. Lo studio progressivo della reazione ha dimostrato che anche in questo caso il cloro è adsorbito in misura maggiore del bario, ed esprimendo in millesimi di molecola le quantità adsorbite dei due ioni, si può dire che l'adsorbimento del bario è in un primo tempo assai piccolo. Infatti per il rapporto molecolare acetato di tetramercurioacetanilide e cloruro di bario uguale a 1 : 1, la quantità di bario adsorbita è di millimolecole 0,00729, mentre il cloro è adsorbito in misura circa 15 volte maggiore (= millimolecole 0,109).

Nel successivo progredire dei rapporti molecolari della reazione, l'adsorbimento del bario dopo essere passato pei due minimi (rapporti 1 : 2 e 1 : 6), tende ad un aumento progressivo in modo assai sensibile. Per contrario il cloro dopo essere stato adsorbito per il rapporto 1 : 3 nella misura massima di millimolecole 0,229, diminuisce rapidamente per non subire poi alcun ulteriore mutamento rimanendo la quantità adsorbita costante; per il bario, al confronto, aumenta notevolmente la quantità adsorbita, tanto che per il rapporto molecolare 1 : 10, il bario è adsorbito in misura soltanto circa 5 volte inferiore a quella del cloro (v. Diagramma E).

Questi fatti possono spiegarsi secondo quanto fu sopra esposto. Infatti quando la particella colloidale assorbe, ad es.: il cloro, non ha più gli stessi caratteri che la medesima particella aveva prima dell'adsorbimento, cioè senza cloro, e perciò agisce non più come la particella primitiva, ma con quella speciale affinità che il nuovo composto di adsorbimento possiede.

Sembra conseguentemente logico supporre ciò, perchè come un dato composto chimico, ha caratteri suoi propri che differenziano da quelli dei suoi componenti, così non vi è nessuna ragione per escludere che anche il composto di adsorbimento abbia caratteri suoi propri, diversi da quelli dei suoi componenti. Ne risulterebbe perciò che coll'adsorbire dei determinati ioni, la particella subisce delle variazioni nei riguardi della propria speciale attività e queste provocano altrettante variazioni nei composti di adsorbimento che si originano e che, a seconda della loro natura, diventano più affini agli anioni o ai cationi.

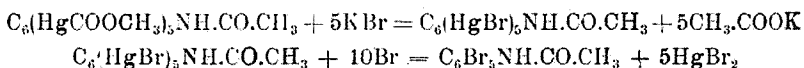
Ne risulta di conseguenza che le particelle colloidali, a seconda di tali adsorbimenti o aumentano la propria carica, o l'annullano o la invertono.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione del bromo in soluzione bromurata sopra l'acetato di pentamercurioacetanilide e su quello di 2.4.6. trimercurioacetanilide.

Preparato l'acetato di pentamercurioacetanilide, secondo il metodo descritto da Raffo e Rossi (loc. cit.), ne fu fatta una soluzione acquosa a concentrazione nota che si addizionò a freddo con una soluzione di bromuro di potassio (una molecola di bromuro di potassio per ogni atomo di mercurio), che contenga disciolto bromo nella proporzione di due atomi per ogni atomo di mercurio da sostituirsi.

La reazione può spiegarsi secondo questo schema:

$$C_6(HgCOOCH_3)_5NH.CO.CH_3 + 5KBr = C_6(HgBr)_5NH.CO.CH_3 + 5CH_3.COOK$$
$$C_6(HgBr)_5NH.CO.CH_3 + 10Br = C_6Br_5NH.CO.CH_3 + 5HgBr_2$$

La reazione è rapida. Si forma una pasta giallastra, molle che si purifica cristallizzandola dall'alcool bollente: si può anche purificare precipitandola con alcool dalla sua soluzione acquosa. Cristallizza in aghi bianchi che rammolliscono annerendo a 278° e fondono in un liquido nero a 284-285°. La pentabromoacetanilide è insolubile in acqua, tanto fredda che calda, solubile a freddo in etere, benzolo, cloroformio a caldo in acetone, dal quale riprecipita per aggiunta d'acqua.

Analizzata diede i seguenti risultati:

trov. %: Br 74,96 H 1,25 C 18,74 18.80.

per $C_6Br_5NH.CO.CH_3$ = 528 calc. : 75,41 0,75 18,11

Analogamente preparato, l'acetato di trimercurioacetanilide fu sospeso in acqua e addizionato di un eccesso di bromo sciolto in bromuro di potassio: si osservò il rapidissimo svolgersi della reazione ottenendosi una massa giallastra peciosa. Questa fu purificata cristallizzandola più volte dall'alcool bollente: dimostrò ai saggi qualitativi di non contenere mercurio, fuse a 232°, e fu identificata colla 2.4.6. tribromoacetanilide ([12]).

([12]) *Beilstein*, II, Bd., pag. 364.

Per sostituire nell'acetato di trimercurioacetanilide un solo atomo di bromo, si operò nel seguente modo: fu preparata una soluzione bromo bromurata sciogliendo gr. 18,96 di bromuro di potassio in acqua ed aggiungendovi bromo cmc. 4 (= gr. 12,748) in modo che un cmc. della soluzione conteneva gr. 0,063 di bromo. Si pesò un grammo dell'acetato di 2.4.6. trimercurioacetanilide, si sospese in acqua e vi si aggiunsero cmc. 3,476 della soluzione bromo bromurata sopradetta. Si lasciò riposare e dopo qualche tempo la soluzione divenne perfettamete incolora mentre si formò una sostanza che fu raccolta su filtro e ripetutamente lavata con acqua, poichè si manifestò praticamente insolubile in tutti i solventi.

All'analisi diede i seguenti risultati:

	trov. %:	Hg 54,92 H 2,16
		C 20,09 Br 10,65
per $C_6(Hg.COOCH_3)_2H_2Br.NH.CO.CH_3$ = 730	calc. :	Hg 54,80 H 1,66
		C 19,72 Br 10,95

Azione del cloruro sodico sopra una soluzione di acetato di pentamercurioacetanilide.

Ad una soluzione acquosa satura a freddo di acetato di pentamercurioacetanilide fu aggiunta una soluzione pure acquosa, satura a freddo, di cloruro sodico. Si ottenne un precipitato bianco fioccoso, che, raccolto, fu lavato con acqua fino a scomparsa della reazione del cloro nelle acque di lavaggio, fu asciugato, seccato fra carta e poi nel vuoto.

All'analisi diede:

	trov. %:	Hg 71,38 71,96
per $C_6Hg_5Cl(COO.CH_3)_4NH.CO.CH_3$ = 1401,5 calc.	:	71.35

Analizzando invece altro precipitato ottenuto analogamente si ottennero risultati alquanto diversi:

	trov. %:	Hg 75,24	Cl 10,74
	:	75,15	10,73
per $C_6Hg_5Cl_4(COOCH_3)NH.CO.CH_3$ = 1331 calc.	:	75,14	10,66

Per seguire in modo più esatto quale fosse il comportamento fra acetato di pentamercurioacetanilide e cloruro sodico fu operato nel modo seguente: ad un dato volume di soluzione acquosa, a concentrazione nota, di acetato di pentamercurioacetanilide furono aggiunte quantità crescenti di cloruro sodico, in modo che una uguale quantità di acetato di pentamercurioacetanilide fosse posta successivamente a reagire con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 20 molecole di cloruro sodico, conte-

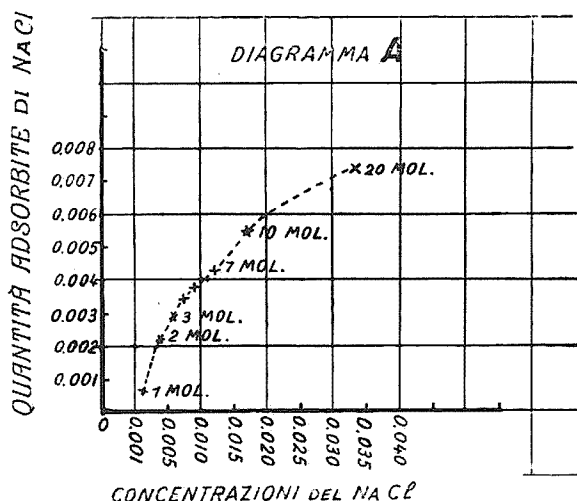
nute sempre in ugual volume di soluzione ([13]). Contemporaneamente le stesse quantità di soluzione di cloruro sodico, alle medesime concentrazioni, furono addizionate ad un volume d'acqua distillata uguale alla quantità della soluzione di acetato di pentamercurioacetanilide.

Nelle due soluzioni così ottenute fu determinato il cloro col metodo di Volhard e *fu calcolato in cloruro sodico,* il cloro che risultava corrispondente alla differenza fra le quantità di $AgNO_3$ $^{N}/_{100}$ necessarie per neutralizzare le due soluzioni in esame. Questa quantità è per ora genericamente indicata come « cloruro sodico adsorbito ».

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella che segue:

$C_6(HgCOOCH_3)_5NH.CO.CH_3.2H_2O$ Sciolte in 100 cc. di acqua Gr.	NaCl aggiunto		Na Cl libero dopo la reazione Gr.	Na Cl assorbito Gr.	NOTE
	quantità in grammi corrispondenti a Gr.	Molecole			
0,042	0,00168	1	0.001008	0,000672	Nella reazione di ha leggero intorbidamento
0,042	0,00336	2	0,00114	0,00222	
0,042	0,00564	3	0,00282	0,00282	
0,042	0,00672	4	0,00348	0,00324	La reazione si manifesta con precipitato bianco fioccoso
0,042	0,00840	5	0,00428	0,00342	
0.042	0,01008	6	0,00636	0,00372	
0,042	0,01176	7	0,00763	0,00413	
0,042	0,01680	10	0,01121	0,00559	
0,042	0,03360	20	0,02620	0,00740	

Tracciando un diagramma (diagramma A) in cui le ascisse segnino le progressive concentrazioni del cloruro sodico e le ordinate le quantità di cloruro sodico adsorbito, ne risulta la curva quale è evidente nel diagramma cui si riferisce, e che sta a dimostrare come le quantità di cloruro sodico adsorbito siano una funzione diretta della concentrazione stessa: più forte è la concentrazione maggiore è l'adsorbimento. Si spiega con ciò perchè i risultati analitici dei composti ottenuti dalle reazioni fra cloruro sodico e acetato di pentamercurioacetanilide non conducano a fissare una composizione costante pei composti stessi, che variano a seconda delle concentrazioni delle soluzioni che reagiscono fra loro.

([13]) Le quantità di cloruro, bromuro, ioduro sodico furono prese per pesata e di conseguenza risultano della maggiore approssimazione esatta possibile.

Azione del bromuro sodico sopra l'acetato di pentamercurioacetanilide

Per seguire l'azione del bromuro sodico sopra l'acetato di pentamercurioacetanilide fu operato analogamente a quanto era stato fatto per il cloruro.

Ad un dato volume di soluzione acquosa, di concentrazione esattamente stabilita, di acetato di pentamercurioacetanilide $C_6(HgCOOCH_3)_5NH.CO.CH_3.2H_2O$ furono aggiunte quantità di $NaBr.2H_2O$ in modo che una stessa quantità di acetato di pentamercurioacetanilide reagisse successivamente con mezza, 2, 4, 5, 6, 7, 10 molecole di $NaBr.2H_2O$ contenute sempre in ugual volume di soluzione acquosa. Contemporaneamente le stesse quantità di soluzioni di bromuro sodico nelle crescenti concentrazioni furono addizionate ad un volume di acqua distillata uguale al volume delle soluzione di acetato di pentamercurioacetanilide.

Nelle due soluzioni così ottenute fu determinato il bromo con $AgNO_3$ e *fu calcolato in bromuro sodico*, il bromo che risultava corrispondente alla differenza fra le quantità di $AgNO_3$ $^N/_{100}$ necessarie per saturare le due soluzioni in esame. Ecco i risultati ottenuti:

$C_6(HgCOOCH_3)_3$ $N(COCH_3).2H_2O$ Sciolto in 100 cc. di H_2O Gr.	$NaBr.2H_2O$ aggiunto		$NaBr.2H_2O$ libero dopo la reazione Gr.	$NaBr.2H_2O$ assorbito Gr	NOTE
	quantità in grammi corrispondenti a Gr.	Molecole			
0,036	0,00169	1/2	0,00130	0,00039	La reazione dà precipitato fioccoso giallo.
0.036	0,00676	2	0.00352	0,00324	
0,036	0 01421	4	0,01010	0.00402	
0.036	0,01771	5	0,01461	0.00310	Non si ha precipitato ma soltanto leggero intorbidamento.
0,036	0 02133	6	0,01828	0.00305	
0,036	0,02489	7	0,02260	0,00229	
0 036	0,03567	10	0,03567	0,00000	

L'interpretazione di questi risultati riportati nel diagramma B, dove le ascisse segnano le concentrazioni del bromuro sodico e le ordinate le quantità di bromuro sodico adsorbito è evidente. In un primo tempo il fenomeno di adsorbimento è una funzione positiva e proporzionale rispetto alla concentrazione del cristalloide: si ha precipitato fino a raggiungere un maximum rappresentato dal rapporto una molecola di acetato per quattro di bromuro. A questo rapporto avviene la coagulazione: dopo ciò molto verosimilmente, come è dimostrato anche dalla osservazione macroscopica, la coagulazione va decrescendo fino a non avvenire più. Tale osservazione trova il suo appoggio nelle determinazioni sperimentali, in quanto che anche il fenomeno di adsorbimento raggiunge lo zero, passando per un massimo e perciò sono necessarie determinate concentrazioni di bromuro sodico perchè esso si verifichi.

Azione del ioduro sodico sopra l'acetato di pentamercurioacetanilide

Il modo di reagire dell'acetato di pentamercurioacetanilide col $NaJ.2H_2O$ fu seguito operando in modo analogo a quanto fu fatto per il cloruro e per il bromuro.

L'acetato fu fatto reagire con 2.4.5.6.7. molecole di $NaJ.2H_2O$ e *fu calcolato in ioduro sodico*, lo iodio che risultava corrispondente alla differenza fra le quantità di $AgNO_3$ $^N/_{100}$ necessario per saturare le due soluzioni in esame.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

$C_6(HgCOOCH_3)_5NH$ $CO.CH_3.2H_2O$ Sciolto in 100 cc. di H_2O Gr.	$NaI.2H_2O$ aggiunto		$NaI.2H_2O$ dopo la reazione Gr.	$NaI.2H_2O$ assorbito Gr.	NOTE
	quantità in grammi corrispondente Gr.	Molecole			
0,042	0,01068	2	0,00215	0,00853	Si ha precipitato fioccoso giallo.
0,042	0,02138	4	0,00484	0,01654	
0,042	0,02673	5	0,02510	0,00155	Non si ha precipitato ma soltanto coloraz. gialla.
0,042	0,03208	6	0,03181	0,00027	
0,042	0,03738	7	0,03738	0,00000	

L'interpretazione dei risultati che si riportano sul diagramma C è del tutto analoga a quanto detto per il bromuro sodico.

Anche in questo caso il maximum dell'adsorbimento (coagulazione) è rappresentato dal rapporto 1:4, fra acetato di pentamercurioacetanilide e ioduro sodico.

Azione del cloruro rameico sopra l'acetato di tetramercurioacetanilide colloidale.

Si operò nel modo seguente: ad un dato volume di soluzione acquosa, a concentrazione esattamente nota di acetato di tetramercurioacetanilide, ho aggiunto quantità crescenti di cloruro rameico, usandone soluzioni acquose appositamente titolate, in modo che una quantità sempre uguale di acetato di tetramercurioacetanilide reagisse successivamente con 1.2.3.4.5.6.8.10 molecole di $CuCl_2.2H_2O$, contenute sempre in ugual volume di soluzione acquosa.

Ho determinato col metodo di Mohr, il cloro adsorbito basandomi sulla quantità di $AgNO_3$ $^N/_{100}$ necessario per precipitare tutto il cloro di una certa quantità della soluzione, dopo avvenuta la reazione fra acetato e cloruro. La quantità di cloro risultata presente dopo la reazione non poteva essere che il cloro ancora libero, e la differenza fra questa quantità e il cloro totale aggiunto come cloruro rameico rappresenta la quantità di cloro adsorbito.

Il rame adsorbito fu calcolato, determinando il rame come solfuro nel liquido dopo la reazione, e deducendolo per differenza dalla quantità di rame effettivamente aggiunta come il cloruro rameico. Naturalmente perchè il liquido in esame conteneva mercurio e rame, questi furono precipitati entrambi a caldo con idrogeno solforato, e si operò la separazione dei due solfuri con opportuno trattamento a caldo con

solfuro e idrato potassico. Il solfuro di rame rimasto indisciolto fu determinato col metodo di Rose.

La tabella che segue raccoglie i risultati ottenuti:

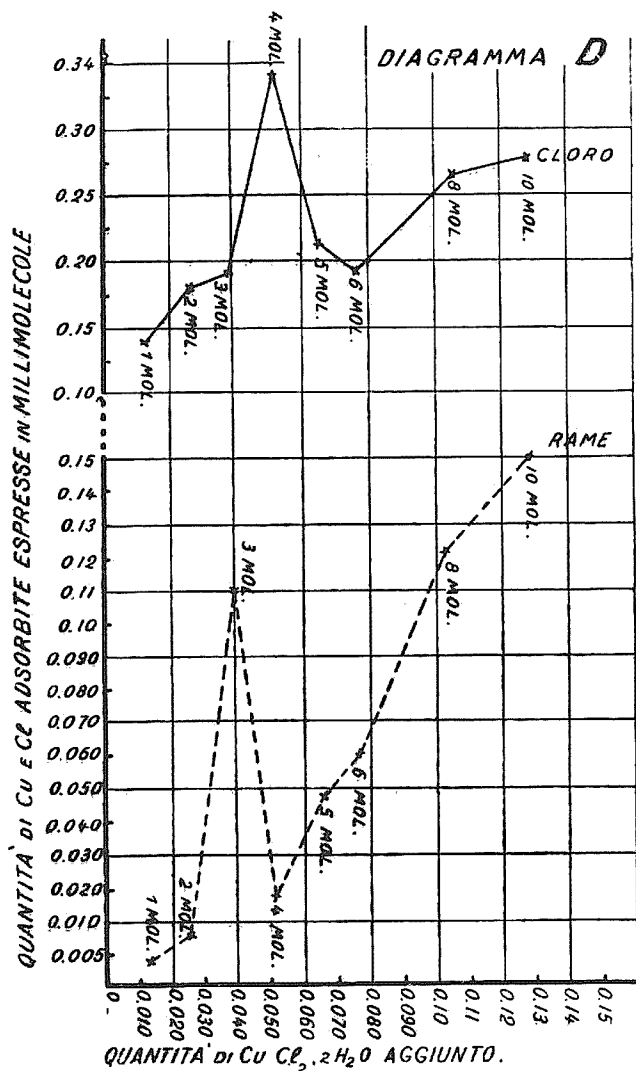
acetato di tetramercurio-acetanilide sciolto in 100 parti H_2O	$CuCl_2.2H_2O$ aggiunto				Cl non combinato calcolato dal $AgNO_3$ n/100	Cl adsorbito differenza fra le colonne 4-6	Cu non combinato corrisp. al CuS trovato	Cu adsorbito differ. fra le colonne 5-8
	Molecole	Corrispondente a grammi	Cl contenuto	Cu contenuto				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,090	1	0.01290	0,005387	0,004795	0,000467	0,00492	(14)	0,004795
0,090	2	0,02590	0,010816	0,00959	0.004406	0,00641	(15)	0,00959
0,090	3	0,03880	0,016200	0 014385	0,009340	0.00686	(16)	0,014385
0,090	4	0,05180	0,021632	0,01919	0,009632	0,01200	0,01694	0,00225
0,090	5	0,06480	0,027016	0,02401	0,019566	0.00745	0,01801	0.00600
0.090	6	0,07772	0,032400	0,02880	0,025540	0,00686	0,02118	0,00762
0.090	8	0 10360	0,043264	0,03839	0,033964	0,00930	0,02305	0,01534
0,090	10	0,12950	0,054032	0,04795	0,044252	0,00978	0,02903	0,01896

Per meglio ragguagliare i risultati ottenuti, le quantità di rame e di cloro progressivamente adsorbite dalla stessa quantità di acetato di tetramercurioacetanilide sono state riferite alla millimollecola di ciascuno elemento. I risultati ottenuti per il rame, furono divisi a metà data la bivalenza di questo elemento.

Si ottengono i risultati di cui alla tabella che segue:

(14) (15) (16) In queste reazioni non fu possibile determinare il rame quantitativamente, ottenendosi CuS solo in tracce, perciò si ritiene di poter considerare in queste reazioni come adsorbito tutto il rame aggiunto come cloruro.

Rapporto		Rapporto fra le quantità di Cloro adsorbito e la millimolecola del Cloro	Rapporto fra le quantità di rame adsorbito e la millimolecola del rame
Molec. di acetato	Molec. di $CuCl_2.2H_2O$		
1	1	$\frac{0.00492}{0,0355} = 0,1386$	$\frac{0.004795}{\frac{0,063}{2}} = 0,0038$
1	2	$\frac{0,00641}{0,0355} = 0,1806$	$\frac{0\,0959}{\frac{0,063}{2}} = 0,0750$
1	3	$\frac{0.00686}{0,0355} = 0,1932$	$\frac{0,014385}{\frac{0,063}{2}} = 0,114$
1	4	$\frac{0,0120}{0,0355} = 0,3438$	$\frac{0,00225}{\frac{0,063}{2}} = 0,01785$
1	5	$\frac{0,00745}{0.0355} = 0,2098$	$\frac{0,00600}{\frac{0,063}{2}} = 0,0476$
1	6	$\frac{0.00686}{0,0355} = 0,1932$	$\frac{0.00762}{\frac{0,063}{2}} = 0,06045$
1	8	$\frac{0,00930}{0,0355} = 0,2619$	$\frac{0,01534}{\frac{0.063}{2}} = 0,12175$
1	10	$\frac{0,00978}{0,0355} = 0,2754$	$\frac{0,01896}{\frac{0,063}{2}} = 0,1500$

Nel diagramma D che segue sono riportati questi risultati, segnando le ascisse le concentrazioni del $CuCl_2.2H_2O$ che entrano progressiva-in reazione colla stessa quantità di acetato. com'è indicato nella precedente tabella, e le ordinate le quantità di Cu e Cl adsorbite, espresse in millimolecole.

Azione del cloruro di bario sopra l'acetato di tetramercurioacetanilide colloidale

Fu operato in modo del tutto analogo alle precedenti esperienze, sostituendo il cloruro di bario al cloruro rameico. Anche in questo caso ad un dato volume di soluzione acquosa di acetato di tetramer-

curioacetanilide, di concentrazione perfettamente nota, vennero aggiunte quantità crescenti di cloruro di bario, usandone soluzioni acquose opportunamente titolate, in modo che una quantità sempre uguale di acetato di tetramercurioacetanilide reagisse successivamente con 1.2.3.4.5.6.7.8.9 molecole di cloruro di bario, contenute sempre in egual volume di soluzione acquosa.

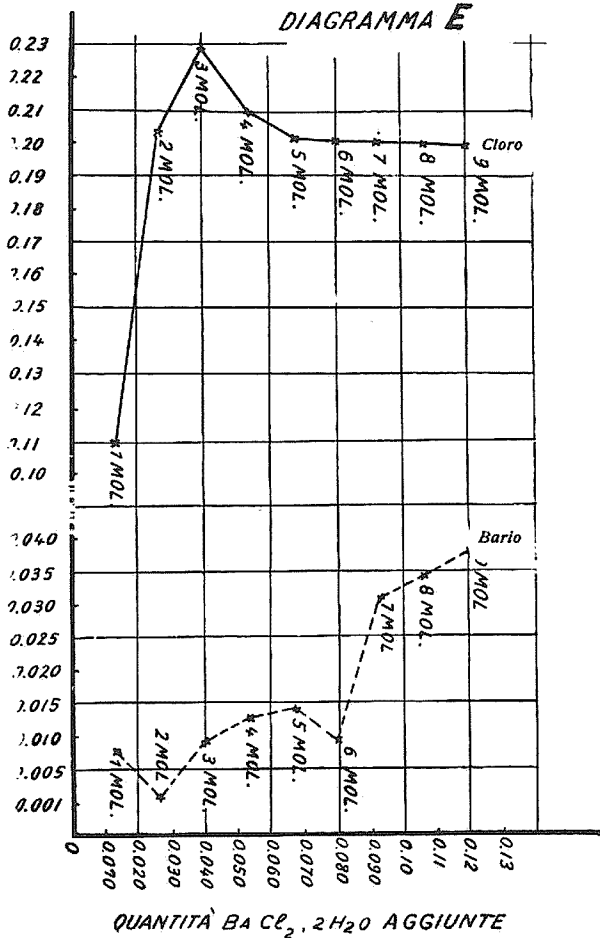
Di poi col metodo di Mohr determinai il cloro adsorbito, usando soluzione di $AgNO_3$ $^{N}/_{100}$. La quantità di $AgNO_3$ necessaria per precipitare tutto il cloro di un certo volume della soluzione dopo avvenuta la reazione, corrispondeva naturalmente al Cl rimasto libero e quindi per differenza dalla quantità totale di Cl aggiunto come $BaCl_2.2H_2O$, ho calcolato la quantità di Cl adsorbita.

Il bario fu calcolato per differenza, determinandolo come $BaSO_4$ nel liquido dopo la reazione. Sottraendo il Ba corrispondente al $BaSO_4$ ottenuto, dalla quantità totale del Ba aggiunto come $BaCl_2$ ho calcolato la quantità di bario adsorbita.

Questi i risultati ottenuti:

Acetato di tetrame-rcurio acetanilide sciolto in 100 cc. H_2O	$BaCl_2.2H_2O$ aggiunto				Cl non combinato calcolato dal $AgNO_3$ $^{n}/_{100}$	Cl adsorbito differenza fra le colonne 4-6	Ba non combinato corrisp. al $BaSO_4$	Ba adsorbito differ. delle colonne 5-8
	Molecole	Corrispondente a grammi	Cl contenuto	Ba contenuto				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,065	1	0,01340	0,003899	0,00752	0.00000	0,003899	0,00552	0,00200
0,065	2	0,02680	0,007798	0,01504	0,000694	0,0071040	0,01459	0.00045
0.065	3	0,04021	0,011700	0.02258	0,003536	0,0081640	0,02032	0,00226
0,065	4	0,05361	0,015596	0,03109	0,008142	0,0074540	0.02759	0,00350
0,065	5	0.06702	0.019500	0,03943	0,0124	0,007100	0.03582	0,00361
0,065	6	0,08042	0,023400	0,04728	0,0163	0,007100	0,04473	0.00255
0,065	7	0.07382	0,027296	0,05524	0,020196	0,007100	0,04679	0,00875
0,065	8	0,10723	0,031112	0,06304	0,024012	0,007100	0,05367	0,00937
0,065	9	0,12063	0,035096	0,07092	0,027996	0,007100	0.06064	0,01028

Per meglio ragguagliare questi risultati la quantità di Ba e Cl progressivamente adsorbite sono state riferite alla millimolecola di ciascun elemento. I risultati ottenuti per il bario furono divisi a metà data la bivalenza di questo elemento. E da notarsi come l'adsorbito del bario passi per due minimi. I risultati ottenuti riportati nella tabella che segue, sono espressi nel diagramma E, dove le ascisse segnano le concentrazioni del $BaCl_2.2H_2O$ che entrano in reazione colla stessa quantità di acetato, e le ordinate la quantità di Cl e di Ba, in millimolecole, progressivamente adsorbite.

DIAGRAMMA E
QUANTITÀ DI CLORO E DI BARIO ADSORBITE ESPRESSE IN MILLIMOLECOLE
QUANTITÀ BA Cl2, 2H2O AGGIUNTE
Cloro
Bario

Rapporto		Rapporto fra le quantità di Cloro assorbito e la millimolecola del Cloro	Rapporto fra le quantità di Bario adsorbito e la millimolecola del Bario
Molec. di acetato	Molec. di $BaCl_2$		
1	1	$\frac{0{,}003899}{0{,}0355} = 0{,}109$	$\frac{0{,}00200}{\frac{0{,}0137}{2}} = 0{,}00728$
1	2	$\frac{0{,}0071040}{0{,}0355} = 0{,}201$	$\frac{0{,}00045}{\frac{0{,}0437}{2}} = 0{,}001605$
1	3	$\frac{0{,}0081640}{0{,}0355} = 0{,}229$	$\frac{0{,}00226}{\frac{0{,}0137}{2}} = 0{,}00824$
1	4	$\frac{0{,}007454}{0{,}0355} = 0{,}209$	$\frac{0{,}00350}{\frac{0{,}0137}{2}} = 0{,}01277$
1	5	$\frac{0{,}0071}{0{,}0355} = 0{,}200$	$\frac{0{,}00361}{\frac{0{,}0137}{2}} = 0{,}01317$
1	6	$\frac{0{,}0071}{0{,}0355} = 0{,}200$	$\frac{0{,}00255}{\frac{0{,}0137}{2}} = 0{,}00930$
1	7	$\frac{0{,}0075}{0{,}0355} = 0{,}200$	$\frac{0{,}00875}{\frac{0{,}0137}{2}} = 0{,}03193$
1	8	$\frac{0{,}0075}{0{,}0355} = 0{,}200$	$\frac{0{,}00937}{\frac{0{,}0107}{2}} = 0{,}03419$
1	9	$\frac{0{,}0075}{0{,}0355} = 0{,}200$	$\frac{0{,}01028}{\frac{0{,}9137}{2}} = 0{,}03751$

Ringrazio le signorine laureande Pina Migliorini ed Elena Stigliani dell'aiuto volenteroso prestatomi nel quì descritto lavoro.

Conclusione. — Le esperienze descritte nel presente lavoro permettono di concludere:

1. che bromurando i derivati mercuriati dei composti aromatici si può raggiungere la loro bromurazione, anche in quei casi dove la bromurazione o non è direttamente possibile o almeno non è facile ad ottenersi:

2. che viene confermata l'ipotesi espressa recentemente dal Rossi ([17]) che le particelle che reagiscono nelle soluzioni colloidali anzichè derivare semplicemente dalla dispersione della sostanza disciolta, sono formate dall'unione delle particelle stesse sommate agli ioni provenienti dalla dissociazione degli elettroliti presenti e quindi in qualsiasi soluzione colloidale non esistono particelle di sostanza pura, ma occorre invece considerare come causa dell'esistenza dello stato colloidale il complesso « particella di sostanza colloidale + ioni adsorbiti » ed è questo complesso appunto che dev'essere detto *colloide,* complesso che esiste in quello stato, soltanto in quel momento e in quelle particolari condizioni di esistenza: variando queste il complesso si modifica e di conseguenza cambiano le sue proprietà peculiari e quindi quelle della soluzione ([18]).

Bologna. — Istituto di chimica farmaceutica della R. Università. Gennaio 1926.

DENINA E. — Una generalizzazione della legge delle fasi ed una particolare applicazione ai sistemi osmotici, termo- ed elettro-osmotici.

La legge delle fasi viene comunemente enunciata soltanto per sistemi a temperatura, pressione uniformi. L. Gay ([1]) l'ha recentemente estesa a sistemi in cui la pressione assume valori differenti da fase a fase, la temperatura rimanendo costante.

Essa è pertanto suscettibile di una ulteriore notevole generalizzazione, potendosi trovare tra il numero delle fasi e la varianza di un sistema qualsiasi una relazione, la quale comprende in particolare i casi precedentemente considerati.

Supponiamo infatti di avere un sistema ad n componenti, costituito da φ fasi, ciascuna delle quali risulta definita da un certo numero di parametri caratteristici. Così la fase i esima è caratterizzata da un certo

([17]) Questa Gazz., 54, 227 (1924). ([18]) Mentre le bozze di stampa di questo lavoro erano in composizione ricevetti la triste notizia che la Signorina Elena Stigliani decedeva per grave malattia, in Bologna chiudendo immaturamente la sua vita laboriosa, senza poter cogliere il frutto della sua intelligente operosità.

([1]) *L. Gay,* Thermodynamique des actions capillaires, J. chim. phis., 22, 127 (1925). E' la lettura di questa memoria che ha inspirato le presenti considerazioni.

valore della pressione P_i, della temperatura T_i, del potenziale elettrico V_i, etc.; delle concentrazioni dei vari componenti: C_{ik}, k indicando il componente considerato.

Supponiamo altresì che la fase i-esima sia a contatto con S_i altre fasi ed il contatto S_{ij} tra le due fasi i e j avvenga attraverso un certo numero — m_{ij} — di membrane semipermeabili [2], ciascuna di queste essendo permeabile ad un solo componente, o soltanto all'energia termica [3], o all'energia elettrica [4], etc.

Il numero complessivo delle membrane nel sistema è $\sum_{ij} m_{ij}$ [5].

Per ogni membrana in generale può scriversi un'equazione di equilibrio, nella quale compaiono i parametri caratteristici di ambedue le fasi a contatto [6]. Inoltre per ciascuna fase sussiste necessariamente una certa relazione tra i parametri caratteristici della fase stessa: relazione detta « equazione di stato ».

Perchè il sistema sia in equilibrio occorre e basta che siano tutte soddisfatte le equazioni di equilibrio per i singoli contatti, nonchè le equazioni di stato delle singole fasi. Abbiamo così un sistema di $\sum_{ij} m_{ij} + \varphi$ equazioni tra i parametri del sistema.

Tali equazioni non sono però sempre tutte indipendenti.

Così nel caso in cui la temperatura del sistema sia uniforme, il numero delle equazioni indipendenti relative ad una membrana di data natura [7] deve essere inferiore di uno al numero delle fasi che presentano qualche contatto attraverso membrane di quella natura. Tale numero di condizioni è infatti sufficiente perchè l'equilibrio sussista necessariamente attraverso qualunque altra membrana della stessa na-

[2] Il contatto tra due fasi si può sempre supporre avvenga attraverso un certo numero di membrane semipermeabili, tante quanti sono i componenti e le energie che si possono liberamente scambiare tra le due fasi. (Cfr. nota 8). [3] In realtà non esistono membrane impermeabili ad es. all'energia termica: ma in una configurazione di regime, in cui le due fasi separate da una membrana vengano opportunamente mantenute a temperature differenti e costanti, nulla vieta di abolire idealmente le sorgenti di calore necessarie, supponendo le fasi termicamente isolate e la membrana stessa impermeabile agli scambi di calore. [4] Cioè a componenti carichi elettricamente. [5] Sommatoria estesa a coppie ij tutte diverse (ij identificandosi con ji). [6] Con la parola equilibrio qui vogliamo indicare invariabilità di configurazione nel tempo, potendosi in realtà avere condizioni di regime, anzichè di vero equilibrio. (Cf. nota 35). Per le membrane permeabili all'energia termica le equazioni di equilibrio si riducono alle espressioni semplicissime: $T_i = T_j$ [7] Cioè il numero delle equazioni indipendenti tra quante esprimono condizioni di equilibrio fra due fasi qualunque di un sistema, a contatto attraverso membrane permeabili a un dato componente o a una data energia.

tura, possibile tra le fasi considerate, in conseguenza dell'assurdità del moto perpetuo di seconda specie [8].

Chiameremo pertanto « numero di contatti indipendenti del sistema » il numero dei contatti effettuati attraverso una membrana semi-permeabile, per cui le condizioni di equilibrio non risultano necessariamente soddisfatte in conseguenza dei contatti precedenti. Qui la parola « contatto » [9] tra due fasi viene usata ad indicare genericamente la possibilità di scambio di un dato componente o di una data energia, considerando come contatti diversi le possibilità di scambio di componenti o di energie diverse pur tra le medesime fasi.

Sia pertanto M il numero dei contatti indipendenti e P quello dei parametri variabili [10] del sistema. Le condizioni di equilibrio, come abbiamo visto, sono allora espresse da un sistema di $M + \varphi$ equazioni indipendenti in cui figurano i detti parametri.

Applicando ora il solito ragionamento [11] sulla risolubilità di tale sistema, si dimostra la possibilità di attribuire un valore arbitrario [12] a $P-(M + \varphi)$ variabili, le $M + \varphi$ rimanenti risultando in conseguenza ben determinate dal sistema di equazioni anzidetto.

Se P è minore di $M + \varphi$ le equazioni sono in generale contraddittorie e l'equilibrio è impossibile; se P è uguale a $M + \varphi$ esiste soltanto un numero finito di valori per cui il sistema è in equilibrio: si hanno cioè condizioni di invarianza.

In conclusione possiamo enunciare la legge delle fasi nella forma generalissima: « la varianza [13] di un sistema è uguale alla differenza

[8] Se la fase A è in equilibrio con la fase B e la fase B con la fase C, attraverso membrane permeabili a un dato componente, la temperatura essendo uniforme, anche la fase C deve essere in equilibrio con la fase A rispetto alla stesso componente: in caso contrario, effettuando il contatto, si potrebbe avere una circolazione continua del componente considerato attraverso le tre fasi A, B, C, a temperatura costante: ciò contraddirebbe al secondo principio dell'energetica. [9] Il concetto di membrana semipermeabile è d'altronde pleonastico, non servendo che a materializzare la distinzione fra le varie possibilità di scambio di componenti o di energie diverse, cioè precisamente fra quelli che ora conveniamo di chiamare « contatti » diversi. Esso venne introdotto per comodità di linguaggio e di dimostrazione. [10] Cioè P è il numero dei valori variabili che occorre conoscere onde il sistema sia senz'altro completamente noto. [11] Il ragionamento non è per nulla rigoroso, le equazioni non essendo in generale razionali, ma trascendenti; e per un sistema di equazioni qualsiasi il teorema della possibilità di risoluzione non venne mai dimostrato. [12] Entro un certo intervallo. [13] Cioè il numero dei parametri che si possono scegliere — entro certi limiti — ad arbitrio, rimanendo in conseguenza determinata una configurazione di equilibrio del sistema.

tra il numero dei parametri variabili ([14]) e il numero dei contatti indipendenti aumentato del numero delle fasi ».

Casi particolari.

a) Quando il sistema è a temperatura uniforme, ma la pressione non ha lo stesso valore nelle diverse fasi ([15]), il numero dei parametri è uguale a $(n + 1)\varphi + 1$, occorrendo conoscere: la temperatura del sistema, n valori delle concentrazioni e il valore della pressione per ciascuna fase.

Le fasi essendo tutte a contatto tra di loro, con possibilità di scambio di tutti i componenti, i contatti indipendenti risultano, per quel che abbiamo detto ([16]), in numero di $n(\varphi - 1)$.

La varianza è perciò:

$$(n + 1)\varphi + 1 - (n(\varphi - 1) + \varphi) = n + 1$$

Si ritrova così il risultato di L. Gay, il quale ([17]) ha generalizzato la legge delle fasi solamente in queste condizioni.

b) Quando poi anche la pressione sia uniforme in tutto il sistema, ferme restando le altre condizioni poste nel caso precedente, il numero delle variabili risulta ([18]) $n\varphi + 2$, il numero ([19]) dei contatti indipendenti $n(\varphi - 1)$: la varianza

$$n\varphi + 2 - (n(\varphi - 1) + \varphi) = n + 2 - \varphi.$$

Si ricade cioè nell'espressione elementare consueta della legge delle fasi.

Applicazioni.

Catene termo-elettriche. — Consideriamo il circuito, costituito da due metalli — M_1, M_2 —, in cui i due contatti, cioè le cosidette « saldature », si trovano a temperatura diversa T_1 e T_2.

([14]) È importante osservare che, in generale, il numero dei parametri necessari a individuare lo stato elettrico del sistema è inferiore di uno al numero delle fasi, il potenziale essendo sempre definito a meno di una costante. Si può cioè dare ad arbitrio il valore del potenziale in una fase, bastando conoscere soltanto le differenze di potenziale tra le varie fasi, perchè il sistema risulti individuato dal punto di vista elettrico. ([15]) Le fasi sono in numero di φ, n essendo i componenti indipendenti. ([16]) La temperatura essendo uniforme, il numero dei contatti (o di membrane semipermeabili, poste idealmente a divisione delle varie fasi) indipendenti per ciascun componente deve essere inferiore di uno al numero delle fasi a contatto, cioè $\varphi - 1$. ([17]) Loc. cit. ([18]) Temperatura e pressione del sistema, n concentrazioni per ciascuna fase.

Nel sistema si possono distinguere quattro fasi: il metallo M_1 a temperatura T_1, lo stesso metallo M_1 a temperatura T_2, il metallo M_2 a temperatura T_1 e lo stesso M_2 a temperatura T_2.

Le fasi costituite dal medesimo metallo a temperatura diversa si possono pensare a contatto attraverso ad una membrana permeabile soltanto agli elettroni [19], mentre le fasi costituite da metalli diversi alla stessa temperatura sono a contatto attraverso una prima membrana pure permeabile agli elettroni ed altresì attraverso una seconda permeabile all'energia termica [20]. Quest'ultimo tipo di contatto però si può trascurare, tenendo contemporaneamente conto dell'uguaglianza delle temperature a due a due, riducendo cioè di due il numero delle variabili [21].

Queste risultano pertanto in numero di nove: precisamente le temperature T_1 e T_2, i tre potenziali elettrici indipendenti [22] sufficienti a caratterizzare il circuito, le quattro concentrazioni degli elettroni liberi nelle quattro fasi [23].

I contatti indipendenti [24] sono quattro.

La varianza pertanto risulta:

$$9 - (4 + 4) = 1$$

il sistema è monovariante: data la temperatura di una saldatura è determinata la temperatura dell'altra, per cui il sistema si mantiene in equilibrio [25]. In altre parole: si ritrova come conseguenza della legge delle fasi per le catene termo-elettriche l'esistenza di un punto d'inversione della f. e. m. [26].

(19) Quindi all'energia elettrica. (20) In altre parole ciò significa l'eguaglianza delle temperature. (21) Nell'espressione che dà la varianza si vengono così a diminuire contemporaneamente di due tanto il minuendo che il sottraendo. (22) Cfr. nota 13. (23) Gli elettroni qui costituiscono l'unico componente indipendente del sistema: basta infatti conoscerne le concentrazioni nelle quattro fasi perchè il sistema sia elettricamente determinato.

Le loro concentrazioni poi risultano dalle quattro equazioni di stato, relative alle quattro fasi metalliche, e perciò si potrebbero trascurare, trascurando contemporaneamente quest'ultime equazioni.

(24) Avendo trascurato le due membrane permeabili all'energia termica. La temperatura non essendo uniforme, il numero di contatti indipendenti, pur relativi a membrane semipermeabili della stessa natura, può superare il numero delle fasi diminuendo di uno. (25) Cioè per cui la forza elettromotrice complessiva nel circuito è nulla. (26) Quando la temperatura è uniforme, il sistema comprende due sole fasi, le variabili sono due (temperatura e differenza di potenziale), i contatti indipendenti uno solo (numero delle fasi diminuito di uno, la temperatura essendo uniforme ed aven-

Catene galvaniche a temperatura uniforme. — Consideriamo una pila formata dalla soluzione di due sali, in cui si trovano immersi due elettrodi, costituiti ciascuno dal metallo corrispondente a uno dei cationi.

Nel sistema si distinguono tre fasi. A componenti si possono assumere i due cationi e il solvente ([27]).

I metalli si possono imaginare a contatto con la soluzione attraverso membrane permeabili ai cationi corrispondenti, i due metalli tra loro attraverso membrane permeabili agli elettroni. I contatti indipendenti sono perciò tre; le variabili, posta costante la pressione, otto ([28]).

La varianza pertanto risulta:

$$8 - (3 + 3) = 2$$

Il sistema è bivariante: per ogni valore della temperatura e della concentrazione di un catione nella fase liquida, risulta determinata la concentrazione del secondo catione, per cui il sistema è in equilibrio ([29]).

La teoria di Nernst ci dice che essa è precisamente quella per cui il rapporto delle due concentrazioni vale il rapporto delle « tensioni di soluzione » dei due metalli.

Viceversa, fissate ad arbitrio ([30]) le concentrazioni dei due cationi in soluzione, risulta determinata la temperatura cui si può avere equilibrio. Secondo Nernst, essa è ancora quella per cui il rapporto delle concentrazioni date vale il rapporto delle tensioni di soluzione degli elettrodi.

Sistemi osmotici, termo- ed elettro-osmotici. — Consideriamo ora il sistema costituito da una cella osmotica: cioè da una soluzione di una data sostanza a contatto di un'altra soluzione ([31]) attraverso una mem-

---

dosi un solo componente: l'elettrone), il sistema risulta monovariante: ad ogni valore della temperatura è determinato il valore della differenza di potenziale (f. e. m. di contatto), per cui si ha equilibrio.

Pertanto la f e. m. complessiva del circuito termoelettrico considerato si annulla per due valori diversi della temperatura di un contatto (la temperatura dell'altro restando costante), quindi deve presentare un massimo intermedio (punto neutro).

([27]) Naturalmente occorre che sia fissata la natura degli anioni.

Nelle fasi metalliche la concentrazione degli elettroni è in relazione — di dissociazione — con quella del catione corrispondente. ([28]) La concentrazione del solvente e dei cationi nella fase liquida, le concentrazioni dei cationi corrispondenti (o degli elettroni liberi) nelle fasi metalliche, i due potenziali elettrici indipendenti (cfr nota 13), la temperatura. ([29]) Vale a dire: per cui la forza elettromotrice della pila è nulla. ([30]) Entro certi limiti. ([31]) Il solvente puro corrisponde ad una soluzione di concentrazione nulla.

brana permeabile al solo solvente ed impermeabile anche all'energia termica (32).

I contatti indipendenti si riducono così ad uno.

Le variabili risultano nove: le concentrazioni del solvente e del soluto nelle due fasi, la temperatura e la pressione di ciascuna fase, la differenza di potenziale elettrico.

La varianza nel caso generalissimo considerato risulta pertanto:

$$9 - (1 + 2) = 6$$

Fissando ad arbitrio la concentrazione di soluto, la temperatura e la pressione di una delle fasi, la varianza si riduce a tre. Per conseguenza:

« Fissato il valore della differenza di potenziale, data anche la temperatura nella seconda fase: per ogni valore della concentrazione esiste un certo valore della pressione per cui si può avere equilibrio e viceversa. Si hanno cioè condizioni di monovarianza. Sono questi i sistemi osmotici, propriamente detti, comunemente considerati.

« Fissato ancora il valore della differenza di potenziale, data la concentrazione nella seconda fase: per ogni valore della temperatura deve esistere un certo valore della pressione di equilibrio e viceversa. Le condizioni sono sempre di monovarianza. Questi sistemi si possono dire termo-osmotici e sono stati studiati in alcuni casi particolari da Lippmann e da Aubert (33).

« Dati i valori della temperatura e della concentrazione nella seconda fase: per ogni valore della differenza di potenziale deve esistere una pressione di equilibio e viceversa. È questo il fenomeno della elettro-osmosi.

« Fissato il valore della concentrazione nella seconda fase: per ogni valore della differenza di potenziale esistono infinite coppie di valori della temperatura e della pressione per cui si ha equilibrio. Si hanno in questo caso condizioni di bivarianza. È dunque possibile determinare una superficie di equilibrio bivariante, in funzione della differenza di potenziale, temperatura e pressione di una fase, fermi restando i valori di tutti gli altri parametri che caratterizzano il sistema » (34).

(32) Ciò significa che si vogliono considerare i casi in cui le due soluzioni vengono mantenute a temperatura differente. (33) *Lippmann*, C. R. **104** (1907); *Aubert*, C. R. 1909; **152**, 1159 (1911); Ann. de Chim (8) **26**, (1912).

Le loro esperienze riguardano soluzioni di concentrazione nulla (solventi puri). Inoltre sono grandemente complicate dalla natura delle membrane usate, comportandosi questa come una nuova variabile. (34) Si può in altre parole costruire il diagramma di equilibrio del sistema che si può dire « termo-elettro-osmotico », assumendo come ordinate temperatura, pressione e differenza di potenziale.

E così via. Si possono considerare altre superfici di bivarianza: ad es., in funzione della concentrazione, temperatura e pressione di una soluzione, le altre variabili rimanendo costanti ([35]).

Si vede quindi come sia possibile raggruppare in un unico studio i sistemi osmotici, termo- ed elettro-osmotici.

Tale studio presenta grande interesse, poichè sembra possa chiarire la natura e la costituzione delle soluzioni ([36]).

([35]) Costruendo un diagramma analogo al precedente. In questo caso, come è noto, la superficie di bivarianza considerata ha per sezioni con piani isobari curve assai prossime ad iperboli. ([36]) Una soluzione è una fase estremamente complessa, in cui si trovano presumibilmente in presenza numerose specie diverse di monadi, in equilibrio fra loro. Infatti oltre alle molecole semplici di solvente e di soluto e agli joni comunemente considerati, si devono trovare degli « aggregati », risultanti tanto dalla polimerizzazione di molecole e di joni della stessa specie, come dall'unione di molecole e joni del soluto con quelli del solvente (solvati ecc.).

Questi equilibrii dipendono dai parametri caratteristici del sistema, come ogni altro equilibrio omogeneo. Quando due soluzioni sono separate da una membrana permeabile soltanto alle monadi solventi e si trovano a concentrazione, a temperatura o a potenziale differenti, le concentrazioni delle singole specie di monadi solventi nelle due fasi risultando diverse, avviene uno scambio attraverso alla membrana, finchè, per effetto del cambiamento ad es. della pressione, non si modifichino le concentrazioni in modo da ristabilire l'equilibrio.

Quando la temperatura è differente, anzichè l'equilibrio probabilmente si raggiunge un regime. Si devono cioè stabilire delle condizioni tali per cui tanto solvente passa in un senso sotto forma di determinate specie di monadi quanto ne ripassa in senso contrario sotto forma di altre monadi: queste trasformandosi in quelle e viceversa nelle due fasi a temperatura costante. Il meccanismo è così analogo a quello che probabilmente succede tra le due parti di una soluzione inizialmente omogenea, portate a temperatura differente, quando sia raggiunta l'invariabilità nel tempo, e costituisce una spiegazione plausibile del fenomeno di Soret. (Questo formerà oggetto di una nota di prossima pubblicazione).

La ragione poi perchè in questo caso si raggiungano condizioni di regime anzichè di equilibrio, come vorrebbe la legge delle fasi nella forma in cui l'abbiamo espressa, si trova nel fatto che la membrana non è in realtà impermeabile al calore, come abbiamo supposto nello stabilire detta legge. La circolazione descritta può infatti sussistere soltanto in quanto si ha contemporaneamente degradazione di energia termica, come è facile rendersi conto dalle reazioni che avvengono nelle due fasi. Del resto le equazioni cosidette di equilibrio che abbiamo considerate per ciascun componente scambiabile dall'una all'altra fase a contatto, esprimono condizioni di invariabilità della configurazione del sistema nel tempo, senza necessità di vero equilibrio.

L'ipotesi cinetica descritta per i fenomeni osmotici porta a credere che l'impostazione del loro studio sulle basi della legge delle fasi generalizzata possa chiarire la costituzione delle soluzioni e la natura degli equilibrii tra le varie monadi

Possiamo altresì considerare sistemi più complicati, aggiungendo ad es., un'altra soluzione in contatto osmotico con ambedue le fasi precedenti. Allora i contatti indipendenti ([37]) sono tre; le variabili, se fissiamo senz'altro temperatura, pressione e concentrazione di una fase, undici ([38]), la varianza:

$$11 - (3 + 3) = 5$$

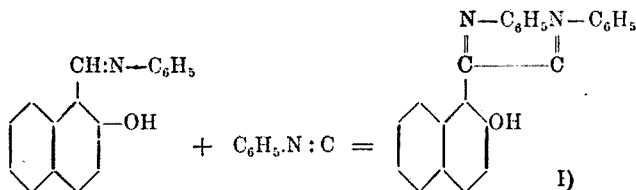
Trascurando di considerare il potenziale elettrico, la varianza si riduce a tre. Fissando le altre due concentrazioni del soluto ed una temperatura o una pressione, il sistema risulta invariante. cioè ben determinato.

E così via. Non occorre insistere oltre per dimostrare l'utilità della legge delle fasi nella forma generalissima cui siamo giunti.

Torino. — Laboratorio di Elettrochimica R. Scuola di Ingegneria. Febbraio 1926.

PASSERINI Mario. — **Sopra gli isonitrili. - XIV. Reazione del fenilisonitrile con la 2 ossi-naftil-1-aldeide.**

Facendo seguito alle mie ricerche sopra la reazione fra β naftolo e fenilisonitrile descrissi ([1]) come il fenilisonitrile reagisce con l'anilderivato della 2-ossi-naftil-1-aldeide per formare il dianilderivato del 2-ossi-naftil-1-gliossal.

$$C_{10}H_6(OH)\text{—}CH{:}N\text{—}C_6H_5 + C_6H_5.N{:}C = C_{10}H_6(OH)\text{—}C(=N\text{—}C_6H_5)\text{—}C(=N\text{—}C_6H_5) \quad \text{I)}$$

([37]) Supponiamo temperature differenti nelle tre soluzioni. In caso di temperatura, uniforme, i contatti indipendenti si ridurrebbero a due. ([38]) Cinque concentrazioni, due temperature, due pressioni, due differenze di potenziale.

([1]) Questa Gazzetta, 54, II, 668.

In questa reazione il concatenamento delle due molecole avviene per lo spostamento dell'atomo di idrogeno del residuo aldeidico dell'anilderivato che si porta all'atomo di carbonio isonitrilico.

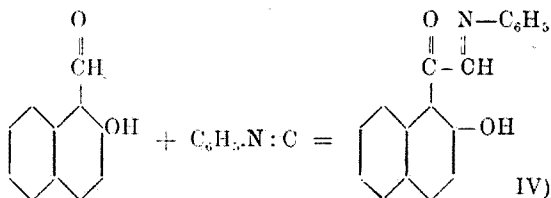
L'atomo di idrogeno mobile dell'anilderivato dell'aldeide (II) che nel caso suesposto determina la reazione si ritrova anche nella molecola dell'aldeide non anilata (III):

II) $C_{10}H_6\langle^{CH=N-C_6H_5}_{OH}$ III) $C_{10}H_6\langle^{CH=O}_{OH}$

Era quindi da attendersi che anche l'aldeide naftoica reagisse con fenilisonitrile in modo simile a quanto avevo trovato per il suo anilderivato.

Le ricerche descritte nella presente nota dimostrano l'attendibilità di questa supposizione.

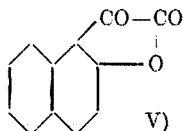
Fenilisonitrile e 2-ossi-naftil-1-aldeide reagiscono infatti facilmente secondo la seguente equazione:

$$C_{10}H_6(CHO)(OH) + C_6H_5.N:C = C_{10}H_6(OH)-C(=O)-CH=N-C_6H_5 \quad IV)$$

Il prodotto della reazione è l'aldoanilderivato del 2-ossi-naftil-1-gliossal e differisce dal prodotto (I) ottenuto dal fenilisonitrile e anilderivato della 2-ossi-naftil-1-aldeide solo pel fatto che il gruppo chetonico dell'ossi-naftil-gliossal in questo caso è libero, mentre nel prodotto (I) è anilato pure esso.

Per azione della potassa alcoolica il composto perde facilmente anilina e si trasforma in un miscuglio di due sostanze, l'una cristallina, l'altra amorfa. La prima ha reazione acida e viene separata dalla seconda perchè rimane disciolta nella soluzione alcalina. Da questa soluzione si può precipitare per aggiunta di acidi minerali. Questo composto è identico a quello altra volta da me ottenuto [2] nelle stesse

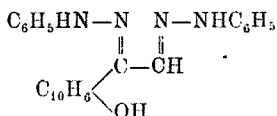
[2] Questa Gazzetta, 54, I, 184.

condizioni dal prodotto (I) della reazione tra β naftolo [3] e fenilisonitrile e già descritto da Giua [4] come 4-5-benzocumarandione 2-3.

$$\text{(V)}\quad C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CO-CO\\ \qquad\;\; | \\ -\!\!-\!\!-\!\!-\;O\end{array}\right.$$

Come fu detto in quell'occasione questo composto deve essere considerato come prodotto di ossidazione dovuta alla potassa alcoolica prima e di disidratazione poi del 2-ossi-1-naftil-gliossale che dovrebbe formarsi nella idrolisi.

In corrispondenza di questo prodotto di ossidazione dovremmo riscontrarne un altro di riduzione; ma fino ad ora non mi è stato possibile. Ritengo che esso si trovi a costituire la sostanza amorfa insolubile in alcali che si forma per azione della potassa accanto al composto cristallino ora rammentato.

Per azione della fenilidrazina del derivato aldoanilico del 2-ossi 1-naftilgliossal (IV) ottenni il corrispondente difenilidrazone:

$$\begin{array}{l}\qquad\qquad C_6H_5HN-N\quad N-NHC_6H_5\\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\, \| \qquad \| \\ C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}C-CH\\ OH\end{array}\right.\end{array}$$

già da me altra volta descritto.

PARTE SPERIMENTALE.

Derivato aldoanilico del 2-ossi-naftil-1-gliossale (*form. IV*).

Gr. 2,5 di fenilisonitrile disciolti in poco alcool con gr. 3,8 di 2-ossi-naftil-1-aldeide vennero fatti bollire a ricadere per cinque ore.

Il liquido cominciò ben presto a colorarsi in giallo e poi in bruno

Finito il riscaldamento dal liquido raffreddato si depose una massa di cristalli assai abbondante.

Raccolta su filtro e lavata bene con alcool, era quasi incolora e pesava gr. 3 circa.

Le acque madri contenevano una sostanza bruna che non fu possibile ottenere allo stato cristallino.

[3] Questa Gazzetta, **47**, I, 53. [4] Questa Gazzetta, **54**, I, 184.

La sostanza cristallina, venne purificata da alcool. Si presentava in aghetti setacei incolori p. f. 189-191°, fondendo in un liquido bruno. Nel riscaldamento già verso i 180°, la massa dei cristalli cominciava a colorarsi in giallo.

Disseccata a 100° e poi in essiccatore, la sostanza venne analizzata:

trov %: C 78,62; H 4,97; N 5,30.
per $C_{18}H_{13}O_2N$ calc. : 78,55; 4,72; 5.09.

Idrolisi della sostanza precedente.

4-5 benzocumarandione 2-3 (*form. V*).

L'aldoanilderivato del 2-ossi-naftil-1-gliossal venne trattato con eccesso di soluzione idroalcoolica di idrato di sodio al 20 % e bollita a ricadere per circa mezz'ora.

Evaporata la maggior parte dell'alcool e eggiunta acqua, rimase indisciolta una certa quantità di sostanza bruna e amorfa.

La soluzione alcalina separata dalla sostanza indisciolta, per aggiunta di acida cloridrico, depose un composto giallo cristallino che fu raccolto su filtro e lavato con acqua.

Le acque madri contenevano anilina.

Il composto giallo venne cristallizzato da benzolo.

Si presentava in cristalli gialli allungati, solubili in alcool, di reazione acida p. f. 184-185°. Con acido solforico a freddo dava colorazione rossa intensa.

Per tutti i suoi caratteri corrispondeva perfettamente al 4-5-benzocumarandione-2-3 sopra ricordato.

Difenilidrazone del 2-ossi-naftil-1-gliossal (*form. VI*).

L'aldoanilderivato del 2-ossi-naftil-1-gliossal trattato con lieve eccesso di fenilidrazina e scaldato per 3 ore a 120-130° e quindi per un'ora a 150-160° diede una massa fluida gialla che, per aggiunta di alcool lasciò separare una sostanza cristallina che, cristallizzata da benzolo si decomponeva a 240°. Fu identificata col difenilidrazone del 2-ossi-naftil-1-gliossal anche mediante confronto diretto con questo composto che, come già ho accennato, descrissi in altro lavoro.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università. Febbraio 1926.

Direttore: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

LEVI G. R. e HAARDT R. — La struttura cristallina del rutenio e dell'osmio.

In due precedenti lavori (1) sullo studio dei metalli finamente divisi del gruppo del platino, ci è stato necessario conoscere con precicisione la posizione e l'intensità delle linee che compaiono nei fotogrammi di Röentgen quando si tratti di metalli compatti, poichè soltanto dallo studio di questi è possibile stabilire con precisione la posizione e l'intensità delle linee stesse. Infatti nei metalli assai finamente divisi l'allargamento delle diverse linee e talvolta il loro accavallamento, almeno parziale, non permettono delle misure precise.

Nello studio sopraccennato dei metalli del gruppo del platino, per quanto riguarda i metalli cubici (Pt, Pd, Ir, Rh) e quando già avevamo eseguiti i fotogrammi necessari al nostro studio, è comparso un lavoro di Barth e Lunde (2) i quali hanno studiato accuratamente il reticolo di questi quattro metalli, reticolo che del resto erà già stato esaminato da precedenti autori (3), sebbene con dispositivi un po' differenti.

Per quanto riguarda i due metalli rutenio ed osmio, essi non sono stati studiati da Barth e Lunde nel lavoro sopracitato, e sebbene la loro struttura sia già stata studiata da altri autori (4), il dispositivo usato è così diverso, da non permettere un confronto con i metalli finamente divisi, come interessava per il nostro studio.

Particolarmente il dispositivo di Hull dà dei valori discordanti fra le intensità osservate e calcolate, nelle faccie di ordine superiore.

Riferiamo perciò nel presente lavoro sullo studio completo di questi due metalli col metodo delle polveri.

I due metalli erano stati, prima dell'esame röentgenografico, riscaldati nel vuoto (0,05 mm. di mercurio) a 1000° e lasciati raffreddare sempre nel vuoto.

A proposito di questi due metalli (Os e Ru) e anche degli altri elementi del gruppo (Pt, Pd, Ir, Rh) riteniamo utile di poter affermare che non abbiamo constatata nessuna differenza nell'esame dei metalli temprati da quello degli stessi ricotti.

(1) Rend. Accad. Lincei, 3, (6), 91 (1926); 3, 215 (1926). (2) *Barth* e *Lunde*, Z. phys. Chem. 117, 5-6 (1925). (3) *Hull*, Phys. Rev., 17, 581-582 (1921). (4) *Hull*. Physic. Rev., 17, 586 (1921); 18, 89 (1921).

La ricottura era fatta scaldando il metallo a 1050° in un forno elettrico a resistenza di platino, del quale si abbassava lentamente la temperatura, in modo da raggiungere quella ordinaria in 8 ore.

La tempera, invece, si produceva per immersione in acqua e ghiaccio del recipiente di quarzo, contenente la polvere del metallo, scaldato pure a 1050°. Tutte le operazioni erano naturalmente condotte nel vuoto di 0,05 mm. di mercurio, in considerazione della ossidabilità di alcuni di questi metalli, ed anche della loro attitudine ad occludere gas.

* * *

I due metalli, Rutenio ed Osmio, furono esaminati col solito dispositivo con anticatodo di rame e tubo di Hadding. I valori trovati per le distanze reticolari si accordano assai bene con quelli dati da Hull [5], e per le intensità osservate di confronto a quelle calcolate, l'accordo è certamente assai migliore di quello dato da Hull. È indubbio che i valori calcolati con la formula di Debye trovano, col dispositivo di Hull, una minor concordanza con quelli sperimentali, come è già stato fatto rilevare da uno di noi [6]. Sarà interessante un confronto preciso dei valori sperimentali dei due dispositivi, quando saremo attrezzati per quello di Hull.

Nelle due tabelle sotto riportate pel rutenio e per l'osmio, la prima colonna indica i valori di θ osservati, espressi in millimetri per grado; la seconda i seni dei semivalori di θ corretti con la formula di Pauli [7]; la terza la radiazione K_α o K_β che ha generato la linea; la quarta i valori di:

$$d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \frac{\theta'}{2}} ;$$

la quinta gli indici h_1 h_2 h_4 nel sistema esagonale. In funzione di questi ultimi è calcolato a della sesta colonna; la settima colonna indica il

(5) *Hull*. Loc. cit. (6) *G. R. Levi*. Gior. Chim. Ind. e Appl., 410 (1925).
(7) $\theta' = \theta - \frac{r}{2}(1 + \cos\theta)$ dove θ è l'angolo osservato; θ' l'angolo corretto; r il raggio del preparato (Zeit. f. Krist., 56, 604).

numero N dei piani cooperanti per la faccia in esame; e l'ottava le intensità calcolate con la formula:

$$I = \frac{N}{\sqrt{1,333\,(h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + \frac{h_4^2}{k^2}}} \cdot \frac{1 + \cos^2\theta}{\cos\frac{\theta}{2}} \cdot S^2$$

In questa formula:

S è il fattore di struttura, espresso dalla relazione $S^2 = A^2 + B^2$, ed essendo le coordinate dei due elementi osmio e rutenio:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{matrix}$$

si ha:

$$A = \cos 2\pi(oh_1 + oh_2 + oh_4) + \cos 2\pi(\frac{2}{3}\,h_1 + \frac{1}{3}\,h_2 + \frac{1}{2}\,h_4)$$

$$B = \text{sen}\ 2\pi(oh_1 + oh_2 + oh_4) + \text{sen}\ 2\pi(\frac{2}{3}\,h_1 + \frac{1}{3}\,h_2 + \frac{1}{2}\,h_4)$$

I valori di I, così calcolati, sono confrontati con quelli delle figure 3 e 4 che rappresentano le curve di registrazione al microfotometro, prima per il rutenio e la seconda per l'osmio.

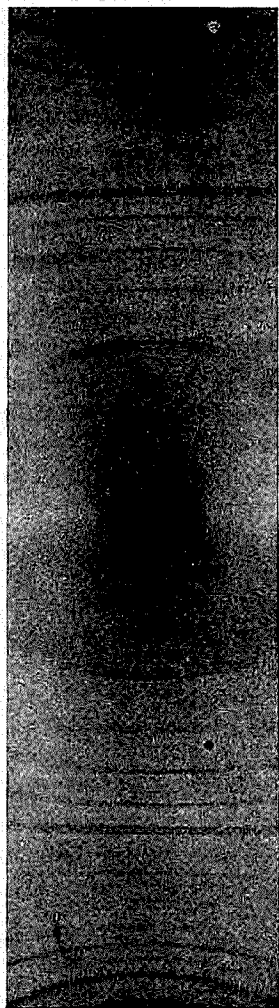



Fig. 1.

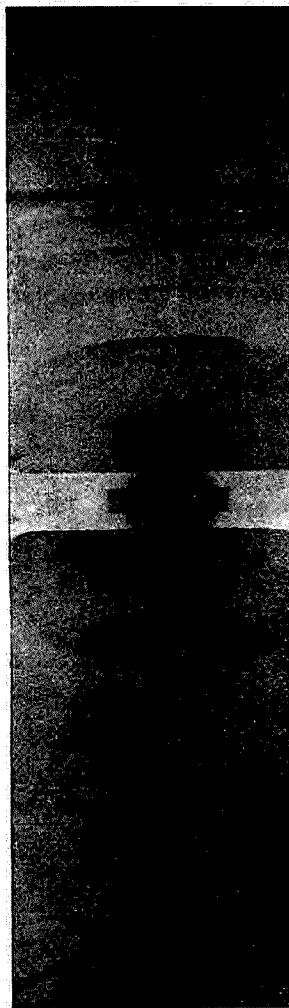



Fig. 2.

Per comodità di confronto le intensità misurate sono ragguagliate ai valori calcolati.

La seguente tabella per il rutenio corrisponde al fotogramma riportato nella fig. 1.

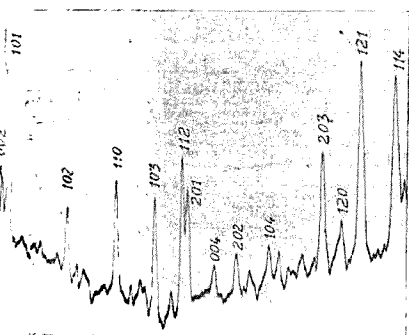



Fig. 3.

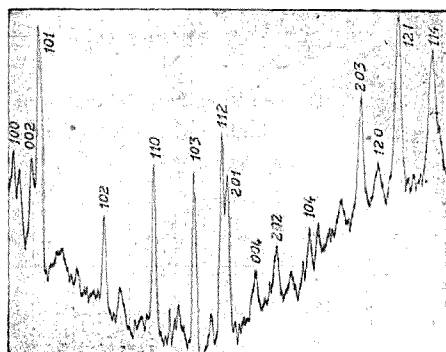



Fig. 4.

θ	sen $\frac{\theta'}{2}$	K	d	$h_1\ h_2\ h_3$	a	N	I calcolate	I osservate
40,0	0,335	α	2,229	100	2,654	6	8,835	9,200
41,4	0,346	β	2,010	101	2,640	—	—	6,320
43,6	0,364	α	2,142	002	2,694	2	10,430	10,200
45,8	0,381	»	2,021	101	2,659	12	44,490	32,700
54,2	0,449	β	1,550	102	2,649	—	—	2,050
60,3	0,496	α	1,552	102	2,650	12	10,200	10,200
63,7	0,522	β	1,331	110	2,662	—	—	3,080
71,2	0,577	α	1,334	110	2,668	6	16,200	17,800
76,7	0,616	β	1,129	112	2,670	—	—	4,360
77,8	0,624	»	1,113	201	2,662	—	—	3,590
80,2	0,640	α	1,203	103	2,662	12	21,970	19,400
84,0	0,666	»	1,156	200	2,670	6	3,558	4,100
86,4	0,681	»	1,131	112	2,674	12	28,000	24,500
87,8	0,689	»	1,118	201	2,678	12	20,900	19,400
93,8	0,726	»	1,066	004	2,682	2	4,675	4,600
98,9	0,759	»	1,014	202	2,668	12	7,212	6,380
102,0	0,775	β	0,897	203	2.677	—	—	3,490
106,2	0.797	α	0,967	104	2,678	12	7,680	6.900
108,2	0,809	β	0,859	121	2,680	—	—	4,600
113,4	0,834	»	0,834	114	2,680	—	—	3,590
118,2	0,857	α	0.898	203	2,677	12	28,360	19,400
122,4	0,875	»	0,880	120	2,688	12	10,600	8,160
126,8	0,893	»	0,862	121	2,689	24	69,220	32,200
134,5	0,921	»	0,836	114	2,688	12	58,240	25,500
136,9	0,929	β	0,748	123	2,687	—	—	3.325

Il valori calcolati per un rapporto assale k = **1,59** si collocano in modo perfetto nel diagramma di Hull ([8]) per un reticolo esagonale compatto; si calcola così:

$$a = 2,680$$
$$c = 4,261$$

$$\text{peso specifico} = \frac{1,66 \times 101,7}{13,27} = 12,71$$

Il peso specifico del rutenio, noto con i metodi comuni è 12,26 ([9])

La tabella seguente, per l'osmio, corrisponde al fotogramma riportato nella fig. 2.

θ	sen $\frac{\theta'}{2}$	K	d	$h_1\ h_2\ h_4$	a	N	I calcolate	I osservate
39,0	0,326	α	2,362	100	2,730	6	8,940	8.670
40,1	0,336	β	2.065	101	2,728	—	—	6,880
42,8	0,358	α	2,151	002	2,710	2	10.570	10.470
44,6	0,373	»	2,063	101	2,726	12	44.900	27.800
52.6	0,437	β	1,589	102	2,713	—	—	1,992
58,8	0,485	α	1,587	102	2,711	12	10,290	10.290
62 1	0.511	β	1,359	110	2,718	—	—	3,805
69.7	0,567	α	1.357	110	2,714	6	16,419	17.680
75,1	0.605	β	1,148	112	2,715	—	—	3.980
76,0	0,611	»	1,136	201	2,720	—	—	1,992
78,6	0 630	α	1.222	103	2,705	12	21,960	19,670
82,3	0.654	»	1,177	200	2,719	6	3,528	3.970
84,7	0,670	»	1,149	112	2,715	12	27.800	23,300
86,0	0.678	»	1,135	201	2.718	12	20.700	18,250
92,0	0,717	»	1.074	004	2.705	2	4.582	4 690
96,9	0,746	»	1,032	202	2,714	12	7,000	6,140
100.1	0,765	β	0,909	203	2.710	—	—	2.355
104,3	0.788	α	0.977	104	2,705	12	7,400	6.500
106,2	0,798	β	0.871	121	2,717	—	—	3,620
111.5	0,825	»	0,843	114	2,712	—	—	3,620
116,0	0,847	α	0.909	203	2.710	12	27,000	14,500
119.7	0.864	»	0,891	120	2 720	12	9.620	5.420
124,3	0.883	»	0,872	121	2.720	24	65,200	20,600
132.0	0.913	»	0,843	114	2.710	12	53,300	15,700

I valori calcolati si collocano bene, anche in questo caso, per un rapporto assiale k = 1,59. Si calcola così:

$$a = 2,714$$
$$c = 4,316$$

$$\text{peso specifico} = \frac{1,66 \times 190\ 8}{13,77} = 22,98$$

Il peso specifico dell'osmio, noto coi metodi comuni è 22,48 ([10]).

([8]) Loc. cit. ([9]) *Landolt.*, Tabellen. V ed., 289. ([10]) *Landolt.*, Op. cit., 288.

* * *

Riassumendo, i valori trovati per le costanti *a* e *c* del rutenio sono:

$$a = 2,680$$
$$c = 4,261$$
$$\frac{c}{a} = 1,59$$

e quelli delle medesime costanti per l'osmio:

$$a = 2,714$$
$$c = 4,316$$
$$\frac{c}{a} = 1,59$$

I valori osservati, in confronto di quelli calcolati, sono sicura conferma del tipo di struttura esagonale compatta di questi due metalli.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del Politecnico. Febbraio 1926.

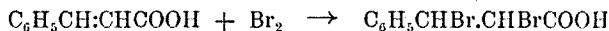
PADOA M. e VITA Nerina. — **Sul rendimento delle reazioni fotochimiche con luci complesse, confrontato con quello delle luci componenti. - Nota III.**

Continuando le ricerche che sono state argomento delle due Note precedenti e condotte allo scopo di paragonare il rendimento di reazioni fotochimiche in cui si faccia agire una luce complessa in confronto delle stesse reazioni provocate da luci monocromatiche, abbiamo creduto conveniente di prendere in esame la bromurazione dell'acido cinnamico. In questa reazione, che è stata studiata da diversi autori, il Plotnikow [1] aveva creduto di notare in esperienze preliminari una diversità di rendimento fra la luce bianca e le luci componenti, ma tali determinazioni erano state poste in dubbio per varie ragioni da Bruner [2] e valeva la

(1) Z. ph. Ch. **79**, 649 (1912). (2) El. **19**, 555 (1913).

pena di riprendere le esperienze coi metodi da noi seguiti nelle altre reazioni, e con le opportune precauzioni.

La reazione:

$$C_6H_5CH{:}CHCOOH + Br_2 \rightarrow C_6H_5CHBr.CHBrCOOH$$

è già stata oggetto di un certo numero di osservazioni: tra i fatti più notevoli sta quello osservato da W. Herz e B. Mylius ([3]) che cioè la la qualità del solvente influisce, *coeteris paribus*, sulla velocità di reazione; tale influenza potrebbe essere spiegata come in altri casi dalla quantità più o meno grande di bromo presente allo stato di jone. Pertanto le nostre esperienze vennero compiute utilizzando i due solventi cloroformio e tetracloruro di carbonio. Favorevole alle osservazioni che ci interessano è il fatto che quasi tutto lo spettro è attivo; sono invece coefficienti sfavorevoli le numerose complicazioni relative ai periodi d'induzione che ci risultarono diversi per le varie frequenze: infatti impiegando luci monocromatiche, la reazione impiega tempi diversi per arrivare ad uno stato di regime e precisamente con luce violetta minor tempo che con luce bleu e con questa minor tempo che con luce verde.

I. - Inoltre abbiamo potuto verificare che la legge di proporzionalità tra l'intensità della luce e l'azione fotochimica non è valida per tutte le intensità, come si rileva chiaramente dai seguenti dati sperimentali. In una prima serie di esperienze abbiamo impiegato volumi uguali di una soluzione satura di acido cinnamico in tetracloruro di carbonio e d'una soluzione titolata di bromo nello stesso solvente. Dopo la reazione si deduceva la quantità di bromo addizionata dall'ac. cinnamico titolando con iposolfito normaldecimo il bromo rimasto inalterato. Quando si impiegò per solvente il cloroformio la concentrazione dell'acido cinnamico era circa del 40 °/₀ e questa soluzione si mescolò a volumi uguali con quella del bromo.

Le varie coppie di esperienze venivano eseguite contemporaneamente, come sarà spiegato al cap. II.

([3]) Ber., 39, 3816 (1906).

Esperienze in tetracloruro di carbonio.

Titolo soluzione Br: 70 cc. $Na_2S_2O_3$ $^N/_{10}$ per 10 cc.

Distanza dalla sorgente lum.	Tempi d'azione	Bromo consumato	Azioni per uguali quantità luce	Rapporto	
				delle azioni [1]	delle intensità
31	10'	138	$\frac{\overline{31}^2 \times 138}{10} = 13362$	0,93	1,5
38	15'	130,5	$\frac{\overline{38}^2 \times 130,5}{15} = 12562$		
31	10'	80	$\frac{\overline{31}^2 \times 80}{10} = 7688$	0,83	1,5
38'	18'	74,40	$\frac{\overline{38}^2 \times 74,4}{15} = 6520$		
			Media . . .	0,88	

Titolo soluzione Br: 100 cc. $Na_2S_2O_3$ $^N/_{10}$ per 25 cc.

Distanza dalla sorgente lum.	Tempi d'azione	Bromo consumato	Azioni per uguali quantità luce	delle azioni	delle intensità
31	15'	60	$\frac{\overline{31}^2 \times 60}{15} = 3844$	2,30	3;15
55	30'	86,7	$\frac{\overline{38}^2 \times 86,7}{30} = 8843$		
31	15'	74,5	$\frac{\overline{31}^2 \times 74,5}{15} = 4779$	2,11	3,15
55	25'	83,6	$\frac{\overline{55}^2 \times 83,6}{25} = 11115$		
			Media . . .	2,20	

[1] Riferite a quantità uguali di luce.

Titolo soluzione Br: 60,2 cc. di $Na_2S_2O_3$ $^N/_{10}$ per 25 cc.

Distanza dalla sorgente lum.	Tempi d'azione	Bromo consumato	Azioni per uguali quantà luce	Rapporto delle azioni (⁵)	Rapporto delle intensità
31	10'	47,70	$\frac{\overline{31}^2 \times 47,70}{10} = 4582$	1,55	5.3
71,50	30'	39,50	$\frac{71,5^2 \times 39,50}{30} = 7050$		
31	10'	23,0	$\frac{\overline{31}^2 \times 23,0}{10} = 2210$	0,90	10,4
100	50'	10,0	$\frac{\overline{100}^2 \times 10,0}{50} = 2000$		
31	10'	23,0	$\frac{\overline{31}^2 \times 23,0}{10} = 2210$	1,08	10,4
100	50'	12,0	$\frac{100^2 \times 12,0}{50} = 2400$		
			Media . . .	0,99	

Esperienze in cloroformio.

Titolo soluzione Br; 75,7 cc. $Na_2S_2O_3$ $^N/_{10}$ per 25 cc.

Distanza dalla sorgente lum.	Tempi d'azione	Bromo consumato	Azioni per uguali quantà luce	Rapporto delle azioni	Rapporto delle intensità
31	5'	49,3	$\frac{\overline{31}^2 \times 49,3}{15} = 9475$	0,94	3.15
55	15'	44,4	$\frac{\overline{55}^2 \times 44,4}{15} = 8954$		
31	5'	52,3	$\frac{\overline{31}^2 \times 52,3}{5} = 10052$	0.95	3.15
55	15'	46,50	$\frac{55^2 \times 46,5}{15} = 9616$		
			Media . . .	0,945	

(⁵) Riferite a quantità uguali di luce.

Distanza dalla sorgente lum.	Tempi d'azione	Bromo consumato	Azioni per uguali quantità luce	Rapporto delle azioni [6]	Rapporto delle intensità
31	4'	10,0	$\frac{\overline{31}^2 \times 10{,}0}{4} = 2402$		
				2,23	5,3
71,50	10'	10,50	$\frac{\overline{71{,}5}^2 \times 10{,}5}{10} = 5357$		
31	5'	13,7	$\frac{\overline{31}^2 \times 13{,}7}{5} = 2663$		
				1,17	10,4
100	50'	15,8	$\frac{\overline{100}^2 \times 15{,}8}{50} = 3106$		
31	5'	14,2	$\frac{\overline{31}^2 \times 14{,}2}{5} = 2729$		
				1,11	10,4
100	50'	15,2	$\frac{\overline{100}^2 \times 15{,}2}{50} = 3040$		
31	5'	16,3	$\frac{\overline{31}^2 \times 16{,}3}{5} = 3132$		
				1,05	10,4
100	50'	16,7	$\frac{\overline{100}^2 \times 16{,}7}{50} = 3304$		
			Media . . .	1,11	

Come si rileva dai dati sperimentali suesposti la legge di proporzionalità vale per l'intensita luminosa a 31 cm. dall'arco voltaico confrontata con quella che si ha a 38 cm. ed a 100 cm.; non vale per le intensità che si hanno a 55 ed a 71.50 cm., poichè si trovano azioni che superano di gran lunga quelle calcolate. Tutto ciò quando la reazione si compie nel solvente tetracloruro di carbonio. Se poi si cambia solvente, impiegando il clorioformio, si trova che la legge vale da 31 cm. a 55, non vale a 71,5 e ritorna a valere a 100 cm. [7].

[6] Riferite a quantità uguali di luce. [7] Si noti che in realtà tutte le intensità erano, nelle nostre condizioni, maggiori di quelle che corrispondono alle distanze indicate, perchè la luce veniva sempre concentrata con palloni sferici; ma ciò non influisce naturalmente sui rapporti d'intensità e d'azione.

Per convincerci che questa anomalia è caratteristica della reazione considerata e dei solventi impiegati, abbiamo verificato che con gli stessi dispositivi la legge risulta valida nella reazione dell'ossidazione dell'acido jodidrico. Ad es. riportiamo le seguenti determinazioni fatte con soluzioni normali di H I e H_2SO_4 in volumi uguali.

Distanza dalla sorgente lum.	Tempi d'azione	Iodio formato	Azioni per uguali quantità luce	Rapporto delle azioni	Rapporto delle intensità
26,5	30'	1,30	$\frac{\overline{26,5}^2 \times 1,30}{30} = 34,2$	0,97	2,8
44,5	30'	0,50	$\frac{\overline{44,5}^2 \times 0,50}{30} = 33,0$		
26,5	40'	1,80	$\frac{\overline{26,5}^2 \times 1,80}{40} = 42,1$	0,80	2,8
44,5	40'	0,52	$\frac{\overline{44,5}^2 \times 0,52}{40} = 34,3$		
26,5	30'	1,23	$\frac{\overline{26,5}^2 \times 1,23}{30} = 29,0$	0,98	2,8
44,5	30'	0,43	$\frac{\overline{44,5}^2 \times 28,4}{30} = 28,4$		
			Media . . .	0,92	

Date le anomalie trovate nella formazione dell'ac. cinnamico siamo stati condotti a sperimentare in vari modi sull'azione delle luci complesse o monocromatiche.

II. – In primo luogo si è visto che non si potevano ottenere dati attendibili col fare agire l'intero spettro, come si praticò altre volte, perchè l'intensità di luce che si poteva impiegare era insufficiente a far procedere la reazione in modo tale da evitare gli errori dovuti principalmente ai fenomeni d'induzione ed alla reazione che avviene, sebbene più lentamente, anche all'oscuro.

Allora abbiamo determinato il rapporto tra l'azione della luce bianca e quella delle varie luci colorate facendole agire tutte separatamente per tempi tali da ottenere in tutti i casi uguali variazioni di concentrazione.

In questa serie di esperienze le distanze dalla sorgente luminosa erano eguali per tutte le luci, e tutte le quattro determinazioni d'ogni gruppo si facevano contemporaneamente, disponendo ai due lati della sorgente luminosa due termostati, ciascuno con doppia finestra, e questo per diminuire gli errori dovuti a variazioni eventuali dell'intensità luminosa. Per il rosso ed il violetto si è determinata l'azione cumulativa perchè non è agevole separare con filtri il violetto dal rosso; abbiamo tuttavia verificato che nella luce dell'arco mentre le energie del rosso e del violetto stanno fra loro come 3000 a 23, le loro azioni stanno come 15 a 8, cioè il violetto è enormemente più attivo.

Esperienze in tetracloruro di carbonio.

Titolo soluzione Br: 68 cc. $Na_2S_2O_3$ $^N/_{10}$ per 10 cc.

Tempo	Colore della luce	Bromo consumato	Rendimento ([8])	RAPPORTO somma az. luc. col. / az. luce bianca
5'	bianca	54.4	54,4	
50'	bleu	57,5	10,2	
35'	verde	54,5	86,4	1,87
50'	rosso e viola	54,0	5,4	
5'	bianca	54,0	54,0	
50'	bleu	57,5	10,2	
35'	verde	54,5	86,4	1,88
50'	rosso e viola	53,5	5,35	
5'	bianca	17,7	17,7	
35'	bleu	16,7	4,25	
35'	verde	17,9	28,3	1,93
50'	rosso e viola	18,2	1,8	
			Media . . .	1,89

([8]) Calcolato in base all'assorbimento dei filtri, determinato in precedenza (vedere le pubblicazioni anteriori), e per tempi uguali.

Esperienze in cloroformio.

Titolo soluzione Br: 30,8 cc. $Na_2S_2O_3$ $^{N}/_{10}$ per 10 cc.

Tempo	Calore della luce	Bromo consumato	Rendimento (¹)	Rapporto somma az. luc. col / az. luce bianca
5'	bianca	119,0	119,0	
25'	bleu	62,7	21,9	
20'	verde	58,0	159,0	1,62
25'	rosso e viola	63,0	12,60	
5'	bianca	111,2	111,2	
20'	bleu	58,0	25,5	
20'	verde	58,8	182,0	1,84
20'	rosso e viola	52,4	12,9	
5'	bianca	115,0	115,0	
18'	bleu	58,0	28,2	
18'	verde	57,2	171,0	1,83
25'	rosso e viola	56,0	11,1	
5'	bianca	99,0	99,0	
18'	bleu	49,0	21,3	
18'	verde	50,4	135,0	1,68
20'	rosso e viola	51,5	10,23	
			Media . . .	1,74

III. – Nelle esperienze precedenti ogni luce veniva a trovarsi a contatto con una soluzione vergine e subiva quindi in ogni caso un proprio periodo d'induzione: si avevano perciò delle azioni inferiori a quelle che si sarebbero potute manifestare per opera delle singole frequenze poichè questi periodi d'induzione che per le luci colorate erano grandi. data la loro modesta intensità, venivano ad essere sommati ben tre volte, mentre che nell'azione della luce bianca si aveva un unico periodo d'induzione assai piccolo. Si pensò perciò di fare agire la luce bianca sopra una porzione di soluzione per un dato tempo e le luci colorate successivamente sopra un'altra sola porzione di soluzione, in modo da ottenere cumulativamente un'azione uguale a quella della luce bianca. Le luci colorate venivano fatte agire per tempi tali da formare per ogni zona luminosa la stessa quantità di luce che ha nella luce bianca e ciò tenendo conto dei cofficienti di assorbimenio dei vari filtri. Così facendo agire per tre minuti il violetto ed il rosso, per 5',21" il bleu e per 33', 22" il verde, si vengono a fornire le stesse quantità di luce che darebbero tre minuti di luce bianca.

(¹) Calcolato in base all'assorbimento dei filtri, determinato in precedenza (vedere le pubblicazioni enteriori) e per tempi uguali.

Operando in tale modo si riscontrò nel solvente cloroformio che la somministrazione di luci separate equivalenti a 3′ e nell'ordine (viola + rosso) bleu, verde equivaleva a quella di 8′, 30″ di luce bianca, per modo che il rendimento delle luci colorate sale al 284 % rispetto a quello della luce bianca. A parità di condizioni, ma facendo agire le luci colorate in ordine inverso accadeva che bastavano 7′ di luce bianca per equivalere ai 3′ di luci colorate ; pertanto il rendimento era in questo caso del 233 %.

Sperimentando poi col solvente tetracloruro di carbonio l'azione delle luci colorate nell'ordine (violetto + rosso), bleu, verde per 3′ equivaleva a quella di 11′ di luce bianca, ed in una seconda esperienza equivaleva a 10′, 30″: ne risulta un rendimento medio del 374 %, Invertendo l'ordine d'azione delle luci colorate il rendimento diventava $\frac{7'}{3'} = 2{,}33$ ossia il 233 %.

Da queste esperienze si vede chiaramente che il rendimento delle luci colorate si innalzava utilizzando un solo periodo d'induzione iniziale e ciò in entrambi i solventi usati. La sola differenza consiste nel maggiore rendimento riscontrato nel tetracloruro di carbonio, che può essere spiegata dalla constatazione da noi fatta che in questo solvente i tempi d'induzione sono maggiori. Da notarsi ancora la diversità del rendimento che si ottiene invertendo l'ordine d'azione delle luci colorate, diversità che abbiamo di nuovo verificata con ulteriori esperienze che qui non riportiamo. Non sembra facile spiegare questo fatto. analogo a quello che si verifica per le lastre e carte fotografiche, se non ammettendo che, in seguito all'azione delle luci di maggiore frequenza, si formino prodotti che permangono, almeno per un certo tempo, in soluzione, ed atti a facilitare l'azione successiva delle luci di minor frequenza.

IV. – Sebbene in entrambe le serie di esperienze precedenti si verificassero, in misura notevole, i maggiori rendimenti per parte delle singole luci monocromatiche, poteva affacciarsi il dubbio che questi risultati venissero falsati dalle anomalie da noi osservate nei riguardi della inesistente proporzionalità fra la velocità di reazione e la intensità luminosa. Per tali ragioni abbiamo effettuato una nuova serie di esperienze facendo agire la luce bianca e le luci colorate a distanze diverse ; date le complicazioni dei fenomeni sarebbe assai difficile dire quali sono le condizioni in cui, dal punto di vista nostro. le azioni sono comparabili ; per il momento il criterio da noi seguito è stato quello di operare preferibilmente a distanze tali da avere sempre, coi diversi colori, azioni pressochè uguali in tempi uguali, così da trovarsi in con-

dizioni da non avere ritardi per nessuna frequenza, dovuti ai periodi d'induzione. Che questo criterio sia buono o meno, ciò non influisce sul complesso dei risultati che sta a riconfermare che la somma delle azioni singole è sempre superiore a quella della luce bianca.

Tempi in minuti	Colore della luce	Bromo consumato	Distanza in cm.	Rendimento (10)	Rapporto $\frac{\text{somma az. col.}}{\text{az. bianco}}$
		Esperienze in cloroformio.			
		Titolo soluzione Br: 19,2 cc. $Na_2S_2O_3$ $^N/_{10}$ per 10 cc.			
11'	bianco	4,2	75	23625	
11'	bleu	7,3	30	11733	
11'	viola + rosso	7.7	30	6930	4.10
11'	verde	8,0	30	80000	
		Titolo soluzione Br: 71,2 cc. Na_2SO_{23} $^N/_{10}$ per 25 cc.			
20'	bianco	43.5	67	195272	
20'	bleu	38,2	31,5	79121	
20'	viola + rosso	39,70	31,5	39381	3,05
20'	verde	47,7	31,5	485066	
20'	bianco	44,2	67	198413	
20'	bleu	40,2	31.5	71892	
20'	viola + rosso	40.2	31,5	39878	3,20
20'	verde	47,4	31,5	523911	
20'	bianco	44.2	67	198414	
20'	bleu	41,70	30	66017	
20'	verde	45,20	33,5	563444	3,35
20'	viola + rosso	38,70	30	34930	
				Media . . .	3,20
		Esperienze in tetracloruro di carbonio.			
		Titolo soluzione Br: 19 cc. $Na_2S_2O_3$ $^N/_{10}$ per 10 cc.			
10'	bianco	12,5	57	40632	
10'	bleu	6,5	30	10446	
10'	verde	6,5	30	65000	1,98
10'	rosso + viola	6,3	30	5670	
5'	bianco	10,5	57	34114	
5'	bleu	5,0	30	8035	
5'	verde	5,2	30	52000	1,88
5'	rosso + viola	4 6	30	4140	

(10) Ragguagliato a distanze uguali, tempi uguali e tenuto conto dei coefficienti di assorbimento dei filtri.

Seguito: **Esperienze in tetracloruro di carbonio.**

Tempi in minuti	Colore della luce	Bromo consumato	Distanza in cm.	Rendimento [11]	Rapporto somma az. col. / az. bianco
5'	bianco	9,4	63,5	37800	
5'	bleu	6,2	30	9964	
5'	verde	5,9	30	59000	1,95
5'	rosso + viola	5,6	30	5040	
25'	bianco	23,0	70	112700	
25'	bleu	20,2	23,5	18142	
25'	verde	23.8	23,5	145966	1,58
25'	rosso + viola	26,0	23,5	14352	
40'	bianco	69,3	70	339570	
40'	bleu	63,3	23,5	63376	
40'	verde	79,2	23,5	485755	1,72
40'	rosso + viola	65,0	23,5	35880	
30'	bianco	32.0	70	156800	
30'	bleu	31,7	23,5	31246	
30'	verde	34,0	23,5	220866	1,72
30'	rossa + viola	36,0	23,5	18768	
45'	bianco	24,2	70	118580	
45'	bleu	25,7	23,5	25332	
45'	verde	27,9	23.5	171111	1,77
45'	rosso + viola	25,7	23,5	14186	

Titolo soluzione Br; 57 cc. $Na_2S_2O_3$ $^N/_{10}$ per 25 cc.

Tempi in minuti	Colore della luce	Bromo consumato	Distanza in cm.	Rendimento	Rapporto
40'	bianco	40,8	70	199920	
40'	bleu	44.8	23,5	44158	
40'	verde	45,2	23,5	277222	1,70
40'	rosso + viola	45,0	23,5	22632	
					Media 1,78

Come si vede, nelle più svariate condizioni, il rendimento prodotto dalle luci singole è sempre molto maggiore di quello della luce bianca. è ciò risulta ancora più evidente se si considera che la zona 567 607μμ non venne mai fatta agire.

V. - Per ultimo abbiamo voluto cercare, per tentativi, se, eliminando dalla luce complessa una parte delle radiazioni, fosse possibile

([11]) Ragguagliato a distanze uguali, tempi uguali tenuto conto dei coefficienti di assorbimento dei filtri.

riscontrare, per parte della luce rimanente, un'azione uguale o maggiore di quella della luce bianca.

In una prima serie di espererienze abbiamo ancora sperimentato sulla bromurazione dell'ac. cinnamico ed abbiamo trovato che un filtro costituito da una soluzione acquosa diluita di solfato di nichel, che lasciava passare circa il 45 °/$_0$ dell'energia raggiante che attraversava un uguale spessore di acqua distillata, ci permetteva di ottenere i risultati attesi, come si rileva dai seguenti dati.

Esperienze in cloroformio.

Bromo consumato.

(Distanza cm. 71,5).

Luce bianca	Luce verde
16,9	16,9
15,5	16,0
20,5	20,5
21,20	22,0
22,5	22,5
15,8	15,2
13,0	13,3

(Distanza cm. 31)

Luce bianca	Luce verde
31.0	31,0
22,2	22,8
8,8	8,8
10,1	11,4

Pertanto l'azione di questa luce verde risultava uguale o leggermente superiore a quella del bianco. Al contrario, le soluzioni in tetracloruro di carbonio non diedero i risultati attesi, presentando la luce verde rendimenti leggermente inferiori.

In una seconda serie di esperienze abbiamo cercato un filtro opportuno per la reazione d'ossidazione dell'ac. iodidrico: lo stesso filtro al solfato di nichel si dimostrò inadatto; invece diede buoni risultati la luce bleu filtrante da una soluzione di solfato di rame ammoniacale di tale concentrazione che lasciava passare il 47 °/$_0$ dell'energia della luce bianca.

Ecco i dati sperimentali:

Iodio formato.

(Distanza uguale).

Luce bianca	Luce bleu
55	63
45	70
50	60
50	60
55	70

Dalla media di questi rendimenti risulta che luce bleu dà il 125 % della luce bianca, sebbene contenga soltanto il 47 % della sua energia.

Abbiamo anche provato ad impiegare filtri più diluiti oppure più concentrati di quello sopraindicato, ma in tali condizioni i rendimenti della luce colorata diminuivano.

Così due filtri che lasciavano passaie l'uno il 56,3 % e l'altro il 35,6 % dell'energia raggiante, che passava attraverso un eguale spessore di acqua distillata, davano rendimenti pressochè uguali a quelli della luce bianca.

RIASSUNTO.

Nelle ricerche esposte in questa Nota:

1) Si è dimostrato che, nella reazione di bromurazione dell'acido cinnamico, la legge di proporzionalità fra l'intensità luminosa e l'azione fotochimica, non è sempre valida.

2) Si è determinato il rapporto fra l'azione delle luci colorate, fatte agire separatamente, in modo da ottenere in tutti i casi uguali variazioni di concentrazione, e quella della luce bianca. Ne risultò un rapporto medio di 1,89 nel solvente tetracloruro di carbonio e di 1,74 nel cloroformio.

3) Lo stesso rapporto venne determinato utilizzando per le luci colorate una stessa porzione di soluzione. Facendole agire nel solvente cloroformio e nell'ordine dalle maggiori alle minori frequenze si ha un rendimento del 284 % rispetto alla luce bianca: facendole agire nel senso inverso, tale rendimento scende al 233 %. Per il solvente tetracloruro di carbonio i due rendimenti sono rispettivamente 374 % e 233 %.

4) I medesimi rapporti furono determinati col metodo del cap. 2, ma variando le distanze, e ciò per tener conto dei risultati del cap 1. In ogni caso i rendimenti risultarono sfavorevoli per la luce bianca.

5) Si è trovato un filtro di luce costituito da una soluzione acquosa di solfato di nichel che, pure intercettando il 55 °/₀ della energia della luce bianca, produce azione uguale a questa nella bromurazione dell'acido cinnamico. Nella reazione di ossidazione dell'acido iodidrico si trovò che un'altro filtro formato con soluzione acquosa di solfato di rame ammoniacale, che intercettava il 53 °/₀ dell'energia della luce bianca, produceva un effetto maggiore di questa: e si noti che, in entrambi i casi, venivano escluse radiazioni attive.

Abbiamo il piacere di rivolgere vivi ringraziamenti alla Signorina Dott. Maria Luisa Basilea, che ci ha coadiuvati con assiduità e diligenza nella formazione del copioso materiale sperimentale occorso per le indagini qui esposte.

Parma. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Gennaio 1926.

LEVI G. R. e FONTANA C. — Ossidi di palladio.

Si trovano descritti nella letteratura chimica in forma più o meno precisa diversi ossidi di palladio: Pd_2O, PdO, Pd_5O_6, Pd_2O_3, PdO_2.

I due ultimi vengono descritti piuttosto come idrati con un numero non ben definito di molecole di acqua.

Di questi l'ossido di palladio PdO appare come quello di esistenza più probabile, anche in relazione alla stabilità con i sali di palladio bivalente.

Poichè però anche di questo ossido meglio conosciuto non si hanno precise costanti fisiche che ne confermino l'esistenza, così l'esame röntgenografico appare il miglior mezzo per stabilire l'esistenza o meno di questi prodotti come individui chimici.

Nel presente lavoro sono stati esaminati: 1) un prodotto corrispondente all'incirca al preteso sottossido Pd_2O (non è stato preso in considerazione il composto Pd_5O_6, la cui esistenza è già stata seriamente contestata con i soliti metodi di esame); 2) l'ossido palladoso, PdO; — la preparazione di questo ossido è descritta in vari modi — Berzelius l'ottenne dall'amalgama di palladio; si forma altresì per precipi-

tazione con alcali dai sali palladosi ed anche per semplice ossidazione a caldo del palladio finemente diviso ([1]). Oltre a questi metodi vi è quello del riscaldamento del nitrato, che è indubbiamente il migliore e che abbiamo seguito utilizzando le indicazioni di Adams e Shriner ([2]), come diremo più innanzi; 3) il biossido idrato di palladio, PdO_2xH_2O. Si forma precipitando una soluzione di cloropalladato di potassio con leggero eccesso di idrato potassico. Non può esistere al di sopra dei 200° ([3]).

Per quanto riguarda il preteso $Pd_2O_3.xH_2O$ ottenuto per ossidazione elettrolitica del $Pd(NO_3)_2$ o per ozonizzaione di una soluzione di $Pd(NO_3)_2$, il prodotto sembra troppo instabile per essere un vero sesquiossido e sembra piuttosto un perossido tipo dell'acqua ossigenata ([3]).

* * *

Pd_2O. — L'esistenza del composto Pd_2O è sempre stata contestata fortemente. Una polvere nera, la cui analisi dava dei risultati corrispondenti alla formula Pd_2O è stata ottenuta da Berzelius per ossidazione superficiale di palladio finamente diviso. Kane ([4]) e Wilm ([5]) ne hanno asserita l'esistenza, ma dieci anni appresso ancora lo stesso Wilm pubblicava una memoria ([6]) intesa a dimostrare che detto sottossido non esiste, in quanto il preteso composto Pd_2O altro non è che una miscela di ossido palladoso e palladio. L'argomento è stato ripreso da Lothar Wöhler e König ([7]), i quali, mediante l'analisi del processo di dissociazione arrivarono alla conclusione della non esistenza del sottossido di palladio. L'analisi röntgenografica poteva qui dare una risposta definitiva.

Sono stati fotografati: 1) un preparato di spugna di palladio; 2) un preparato di PdO, ottenuto nel modo descritto più innanzi in questa stessa nota; 3) un preparato della sostanza corrispondente dal punto di vista analitico alla formula Pd_2O. Detta sostanza è stata preparata, scaldando in fornello elettrico del palladio finamente diviso fino al rosso chiaro e lasciando quindi raffreddare all'aria in modo lento.

([1]) *Wöhler*, Z. Elektroch., **11**, 836 (1905); *Wilm*, Bull. Soc. Chim., 38, II, 611 (1883); Ber., **25**, 220 (1892). ([2]) J. Am. Chem. Soc., **46**, 1684 (1924). ([3]) *Wöhler*, Z. anorg. Chem., **57**, 398 (1908). ([4]) Phil. Trans., 1842, **276**; *Berzelius*, J. B., 24, 146 (1846). ([5]) Ber., **15**, 2225 (1882). ([6]) Ber., **25**, 220 (1892). ([7]) Z. anorg. Chem., **46**, 321 (1905).

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella I e da questa risulta come il fotogramma del preteso Pd_2O non sia che la somma dei fotogrammi del Pd e del PdO.

TABELLA I.

Pd		Pd_2O		PdO	
θ	i	θ	i	θ	i
31	dd	assente	—	assente	—
assente	—	assente	—	32,5	dd
assente	—	35,6	f	35,7	f
37	dd	assente	—	assente	—
41,5	f	41,4	m	assente	—
assente	—	43,6	d	44	md
48	mf	47,3	d	assente	—
assente	—	56	f	56,8	f
assente	—	62	f	62,5	f
69	f	69	mf	assente	—
73,5	md	72,3	f	73,9	ff
83	ff	82.4	mf	assente	—
88	mf	87	d	88	m
assente	—	92	m	93,8	mf
assente	—	102	m	102,5	mf
105	d	assente	—	assente	—
107	dd	assente	—	assente	—
assente	—	assente	—	109,5	d
assente	—	assente	—	115,0	dd
assente	—	117,5	d	assente	—
120	ff	119	m	120	mf
assente	—	124	f	125,2	mf
126	ff	125	ff	assente	—

I dati riportati in questa tabella sono quelli osservati sperimentalmente; nessuna correzione è stata introdotta per lo spostamento dovuto al diametro dei preparati, che fu sempre di 1 mm., correzione che d'altra parte era del tutto inutile, trattandosi in questo caso di un confronto di valori e non di misure.

Il dispositivo fotografico e il tubo Hadding usati sono stati già descritti in precedenti lavori.

Come si usa e come si è già fatto in precedenti lavori, anziché riportare i rispettivi fotogrammi, la cui riproduzione in stampa sarebbe poco chiara, data la complessità del fotogramma del preteso Pd_2O, abbiamo rappresentato in forma schematica e convenzionale nella fig. 1 le posizioni e i valori approssimativi delle intensità osservate.

Per parziale ossidazione del palladio metallico si ottiene un prodotto che è miscela di Pd e PdO; nel fotogramma esaminato compaiono

le linee proprie ai reticoli cristallini di questi componenti e nessun'altra. Quindi per il composto Pd_2O si ripete quello che già fu detto in

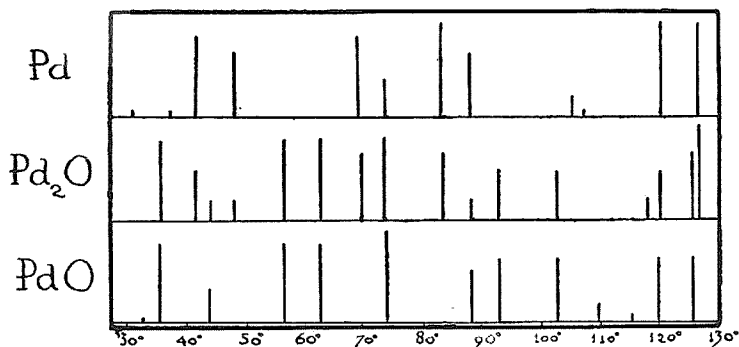
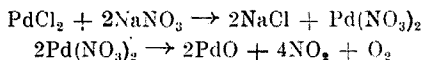



Fig. 1.

precedenti lavori sui sottossidi di nichelio (8) e di argento (9) e cioè viene dimostrata la non esistenza di questo composto, almeno col metodo fin qui dato per la sua preparazione.

* * *

PdO. — Come si è detto sopra, il miglior metodo per la preparazione di PdO è quello dato da Adams e Shriner (10). Le migliori condizioni secondo questi A.A. sono: gr. 107,5 di $NaNO_3$ e una soluzione di $PdCl_2$ corrispondente a gr. 4,3 di palladio, si portano assieme a secco, si fondono a 270°-280°, si portano a 350°-370°, con che, in cinque minuti, si svolgono gli ossidi di azoto; si sale rapidamente e si tiene per cinque minuti a 575°-600°; si lascia raffreddare, si aggiungono 450 cmc. di acqua, si filtra, si lava il prodotto su filtro con soluzione di $NaNO_3$ all' 1 %, altrimenti passa colloidale. Il filtrato è incoloro (assenza di sali di palladio non portati a PdO) e il prodotto è una polvere finissima nera. Come risulta dalla precedente descrizione, le reazioni avrebbero questo andamento:

$$PdCl_2 + 2NaNO_3 \rightarrow 2NaCl + Pd(NO_3)_2$$
$$2Pd(NO_3)_2 \rightarrow 2PdO + 4NO_2 + O_2$$

(8) *G. R. Levi e G. Tacchini.* Questa Gazzetta, 55, I, 28. (9) *G.R. Levi e A. Quilico.* Questa Gazzetta, 54, VIII, 598. (10) J. Am. Chem. Soc., 46, 1684 (1924).

In questa preparazione si è partiti da gr. 4,3 di palladio di peso specifico D_{15^o} = 10,05. Si è giunti così a gr. 4,68 di PdO, con il che il rendimento della preparazione è risultato del 94,8 %. Il prodotto che si ottiene è sovente impuro per traccie di alcali. Comunque questo prodotto ha dato all'analisi una percentuale di ossigeno del 13,40 %, mentre il teorico era del 13.04 % e gli A.A. avevano trovato una percentuale lievemente superiore, cioè del 13,55 %.

Di quest'ossido era già studiata la decomposizione a palladio metallico ed anzi parecchi autori avevano ritenuto che il Pd_2O fosse un prodotto intermedio fra Pd e PdO, mentre l'esame röntgenografico, come quello della tensione di scomposizione ne dimostrano, come si è detto prima, la non esistenza.

Una caratteristica precisa di questo ossido appare la tensione di dissociazione a 877°, corrispondente ad 1 atmosfera [11].

Non risulta che sia stato determinato il peso specifico e poichè è noto quanto sia di utile controllo nell'esame röntgenografico, specie quando, come in questo caso, esso non può essere fatto che col metodo delle polveri, così abbiamo eseguito questa determinazione con ogni cura, usando come liquido del benzolo purissimo, tenendo rigorosamente costante la temperatura a 20° ed eseguendo le relative correzioni; è quindi risultato $D^{20^o}_{4^o}$ = 8,70.

Il prodotto di cui alla precedente analisi è stato esaminato col metodo delle polveri col solito dispositivo, impiegando anticatodo di ferro e di rame. Il fotogramma con anticatodo di rame è lo stesso utilizzato anche nella precedente ricerca sul preteso sottossido Pd_2O.

Con anticatodo di ferro si è usato un tubo ad elettroni media Müller; si è avuto un ottimo fotogramma, troppo annerito però per microfotometrarlo. Per questa ragione le intensità sono state apprezzate ed occhio. I valori ottenuti sono riportati nella tabella II, dove la prima colonna indica il numero d'ordine della linea, la seconda l'angolo Θ letto direttamente sul fotogramma, la terza i valori di sen $\frac{\Theta'}{2}$ dove per Θ' si intendono gli angoli Θ che hanno subìto la correzione dipendente dal diametro del preparato secondo la formula di Pauli [12]; la quarta colonna indica a quale radiazione appartengono le linee avendo assunto come valori λ_α = 1,934 Å, λ_β = 1,754 Å; la quinta colonna dà le distanze dei piani reticolari, indicate con d; la sesta colonna porta gli indici delle facce corrispondenti ai vari valori

([11]) *Wöhler*, Z. anorg. Chem., **46**, 323 (1905); Z. Elektroch., **11**, 836; **12**, 781.
([12]) Z. Krystall., **56**, 604.

di d, essi corrispondono all'ordinamento del fotogramma sul diagramma di Hull nel sistema tetragonale con un rapporto assiale $\frac{c}{a} = 1{,}23$. La settima colonna porta i valori della costante:

$$a = d \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + \frac{a^2}{c^2} h_3^2}$$

Infine la ottava colonna dà le intensità stimate ad occhio, mentre la nona dà quelle calcolate secondo la formula di Debye.

TABELLA II.

PdO. — Anticatodo di ferro - Spessore del preparato 1 mm.

N	θ	sen $\frac{\theta'}{2}$	K	d	$h_1 h_2 h_3$	a	I osservate	I calcolate
1	39,9	0,3338	β_2	—	—	—	d	—
2	44,0	0,3720	α	2,600	111 002	4,24 4,23	f	32,50
3	54,5	0,4515	»	2,141	200	4,24	d	13,50
4	64,0	0,5250	β_5	—	—	—	d	—
5	71,8	0,5810	α	1,664	202	4,27	f	29,00
6	79,9	0,6380	»	1,516	220 113	4,29 4,27	mf	24,20
7	84,4	0,6990	β_8	—	—	—	md	—
8	95,4	0,7370	α	1,312	131 222 004	4,28 4,28 4,28	ff	37,50
9	109,5	0,8150	β_{11}	—	—	—	d	—
10	117,5	0,8541	α	1,132	204	4,29	d	14,00
11	128,0	0,8980	»	1,076	400 133	4,29 4,29	f	24,00

TABELLA III.

PdO. — Anticatodo di rame - Spessore del preparato 1 mm.

N	Θ	sen $\frac{\Theta'}{2}$	K	d	$h_1\ h_2\ h_3$	a	I calcolate	I fotom.
1	35,70	0,2990	α	2,574	111 002	4 199 4,190	38,40	32,5
2	43,80	0,3662	»	2,100	200	4,200	18,70	13,5
3	56	0,4635	β_5	—	—	—	—	—
4	56,8	0,4697	α	1,640	202	4,19	21,10	29 -
5	62,5	0,5133	»	1,502	220 113	4,25 4,24	14,25	24,2
6	66	0,5395	β_7	—	—	—	—	—
7	73.9	0,5967	α	1,294	131 222 004	4,23 4,22 4,21	29,67	37.5
8	88	0,6923	»	1,111	204	4,24	8,90	14,0
9	93,8	0,7274	»	1,059	400 133	4,23 4,23	11,32	24,0
10	102,5 a 104,4	0,7777 a 0,7882	»	0 990 a 0,977	331 402 224 115	4,23	23,76	30 -
11	109,5	0,8149	»	0,945	240	4,22	9,33	15 -
12	115	0,8420	β	0,915	—	—	—	—
13	120	0.8537	α	0,902	422	4,26	2,30	—
14	125,2	0,8869	»	0.869	006 333	4,24 4.24	7,30	—

Da questo fotogramma si rileva dunque come il reticolo dell'ossido palladoso sia a simmetria tetragonale, tipo a facce centrate, con un rapporto assiale di 1,23.

Poichè il confronto fra le intensità osservate e calcolate è assai utile, abbiamo ripetuto il fotogramma con anticatodo di rame:

$$\lambda_\alpha = 1{,}540\ \text{Å}\ ;\ \lambda_\beta = 1{,}389\ \text{Å}$$

e tubo Hadding, ottenendo così un fotogramma molto chiaro che si lascia ben fotometrare. I valori osservati sono raccolti nella tabella III dove sono riportate nell'ultima colonna le intensità fotometrate.

L'accordo fra le intensità fotometrate e calcolate appare buono. Particolarmente i valori così calcolati restano confermati dal calcolo della densità per il valore della cella elementare di 4 molecole, tipo a facce centrate. Infatti in base alle costanti trovate, usufruendo unica-

mente del röntgenogramma avuto col tubo Hadding, perchè fatto con dispositivo fotografico di precisione, abbiamo calcolato la densità:

$$D = \frac{1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 4 \cdot 122,7}{4,23^2 \cdot 5,20 \cdot 10^{-24}} = 8,73$$

in ottimo accordo con il valore trovato sperimentalmente.

Anche in questo caso, come è stato fatto osservare per l'ossido stannoso e piomboso ([13]), volendo assumere la cella con il minimo numero possibile di molecole, si passa ad un reticolo a corpo centrato per gli atomi di palladio, aventi per a e per c i seguenti valori:

$$a = 3,00 \text{ Å} \qquad c = 5,20 \text{ Å} \qquad \frac{c}{a} = 1,73$$

con un rapporto assiale assai più elevato che per gli ossidi sopracitati.

Non essendo stato possibile per questo prodotto seguire altro che il metodo delle polveri, non si può escludere che per gli atomi di palladio non si possa verificare un piccolo spostamento, come è stato osservato per l'ossido piomboso ([14]), dato che qui non si può procedere col metodo di Laue.

Basandosi su osservazioni di diametri atomici, ritenendo il palladio-ione di diametro 2,55 Å, (come si calcola dal cloropalladito di potassio ([15]), e l'ossigeno di diametro 1,30 Å) neppure sulla faccia di base, un quadrato di lato uguale a 4,24 Å, si verificherebbe la tangenza degli atomi; si noti qui che, sebbene il calcolo delle intensità sia stato fatto considerando il palladio e l'ossigeno ionici, non si intende di affermare che si tratti del composto elettronico. Dal composto PdO si calcolerebbe sulla faccia di base per una perfetta tangenza degli atomi un valore di 2,94 Å, che è anzi superiore a quello di di 2,80 Å, calcolabile dal reticolo dell'elemento allo stato metallico ([16]). Questo fatto farebbe anzi supporre il fatto che PdO non sia un composto ionico e la sua instabilità ne può essere una delle spiegazioni. Per quanto riguarda il calcolo delle intensità, esso sarebbe poco variato, data la forte differenza fra le masse atomiche del palladio e dell'ossigeno e perciò il calcolo relativo non è stato riportato di confronto.

([13]) *Levi G. R.* Isomorfismo degli ossidi stannoso e piomboso, Nuovo Cimento, Nuova Serie. Ottobre, Novembre, Dicembre 1924. ([14]) *Levi G. R. e Natta G.* Isomorfismo degli ossidi stannoso e piomboso, nota II, Nuovo Cimento, Nuova Serie, Gennaio, Febbraio, Marzo 1926. ([15]) *Dickinson*, J. Am. Chem. Soc., 44, 2404 (1922). ([16]) *A. W. Hull*, P. Rev., **17**, 571 (1921).

* * *

$PdO_2.xH_2O$. — abbiamo preparato questo prodotto col metodo che è stato indicato innanzi. Dall'analisi è risultata una percentuale di acqua che si avvicina in difetto alla formula $PdO_2.H_2O$ e ciò in accordo con i dati di Wöhler. Fotografato però questo prodotto con tubo di Hadding ad anticatodo di rame, non ha fornito alcun spettro, sicchè su questo composto l'analisi rontgenografica nulla ha potuto dirci.

Riassumendo:

a) viene dimostrata la non esistenza del composto Pd_2O ottenuto con i soliti metodi di preparazione:

b) viene studiata la struttura del composto PdO, che risulta tetragonale a facce centrate:

$$a = 4,23\ \text{Å}; \qquad c = 5,20\ \text{Å}; \qquad \frac{c}{a} = 1,23$$

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Febbraio 1926.

FONTANA C. — Struttura dell'ossido manganoso.

Due anni or sono il prof. G. R. Levi ha dimostrato per questa sostanza una struttura del tipo cloruro di sodio, cioè una struttura cubica a facce centrate ([1]). I fotogrammi allora fatti, essendo stati eseguiti con anticatodo di rame, che, come è ben noto, è poco adatto allo studio

MnO. — Anticatodo di cromo - Spessore del preparato 1 mm.

N	Θ	sen $\frac{\Theta}{2}$	K	d	$h_1\ h_2\ h_3$	C	i	I
1	54,0	0,4478	α	2,556	111	0,2580	f	5408
2	57,0	0,4713	β_3	2,206	200	0,2356	m	—
3	63,2	0,5188	α	2,202	200	0,2590	ff	17760
4	84,7	0,6696	β_5	1,552	220	0,2362	m	—
5	95,0	0,7345	α	1,558	220	0,2590	ff	20220
6	103,0	0,7808	β_8	1,330	131	0,2356	dd	—
7	110,5	0,8200	β_9	1,270	222	0,2364	dd	—
8	118,5	0,8582	α	1,333	131	0,2590	f	13550
9	127,5	0,8961	α	1,275	222	0,2590	f	18340

([1]) *Levi G. R.*, Il reticolo cristallino dell'ossido manganoso. Questa Gazzetta, 54, IX, 703.

dei preparati di manganese, poterono essere egualmente letti con buona esattezza, data la semplicità della struttura della sostanza in esame. Avendo ora a nostra disposizione un tubo con anticatodo di cromo ho avuto dal prof. Levi l'incarico di ripetere l'esame del secondo preparato allora studiato, ottenendo così un fotogramma assai migliore. I valori ottenuti sono riportati nella tabella. Anche qui si è verificata l'assenza degli indici misti e la esistenza delle (111). Nella ottava colonna sono i valori della costante:

$$C = \frac{\text{sen} \frac{\theta}{2}}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$$

quali si deducono per le radiazioni α e β rispettivamente riscontrate e cioè $\lambda_\alpha = 2{,}287$ Å e $\lambda_\beta = 2{,}080$ Å. Trascurando anche qui il primo termine per il quale la correzione eseguita con la citata formula di Pauli appare insufficiente, si ha $C\alpha = 0{,}259$, per cui la distanza reticolare risulta di $a\alpha = 4{,}409$ Å. Prendendo in considerazione le radiazioni β, si ha per valore medio di $C_\beta = 0{,}2356$ in modo che la distanza reticolare media risulta di $a_\beta = 4{,}407$ Å. I valori calcolati da Levi con anticatodo di rame sono $a_\alpha = 4{,}40$ Å e $a_\beta = 4{,}36$ Å in ottimo accordo con quelli qui trovati. Dai valori di a sopra ottenuti si calcola la densità:

$$D\alpha = \frac{1{,}66 \times 10^{-24} \times 4 \times 70{,}93}{(4{,}409 \times 10^{-8})^3} = 5{,}429$$

$$D_\beta = \frac{1{,}66 \times 10^{-24} \times 4 \times 70{,}93}{(4{,}407 \times 10^{-8})^3} = 5{,}436$$

I due valori ottenuti sono in perfetto accordo con quello trovato sperimentalmente da Levi su un campione di questo ossido fuso al forno Tamman: 5,432.

Va notato infine che anche per questo composto sono state calcolate con la formula di Debye le intensità, le quali si trovano in buon accordo con quelle osservate; non è stato possibile però fotometrare questo rontgenogramma, perchè di fondo troppo annerito.

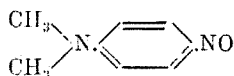
Riassumendo. — Il reticolo dell'ossido manganoso cubico a facce centrate è perfettamente confermato ed anche i valori dedotti di a sono in ottimo accordo con quelli precedentemente dati.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Febbraio 1926.

ALESSANDRI L. — Reazioni dei nitrosoderivati su composti non saturi. - Nota IV. Nuove ricerche intorno a dinitroni corrispondenti ad acidi α-dichetonici.

Nella nota precedente pubblicata in questa Gazzetta intorno ad alcune esperienze eseguite sull'etere etilico dell'acido fenilpropiolico ([1]) ho dimostrato che questo particolare derivato acetilenico dà origine a prodotti di addizione di struttura dinitronica tanto con nitrosobenzolo che con p.nitrosobenzoato etilico, come avevo trovato pel tolano ([2]); inoltre che a differenza di quest'ultimo e come resultava già dalle esperienze orientative in essa descritte, tale etere si addiziona anche alla p.nitroso-dimetilanilina, dando un derivato con tutta probabilità analogo ai precedenti.

Come accennai allora, quest'ultimo risultato attrasse in modo particolare la mia attenzione per diverse ragioni: prima di tutto perchè fino ad allora non avevo avuto esito positivo colla medesima base in esperienze orientative su altri acetileni, ciò che dimostra come sul realizzarsi o meno dell'addizione hanno influenza i gruppi che accompagnano rispettivamente il legame acetilenico da un lato ed il nitrosogruppo (specialmente in posizione para) ([3]) dall'altro, come del resto era da aspettarsi; inoltre perchè in questa reazione la p.nitrosodimetilanilina reagisce evidentemente come vero nitrosoderivato:

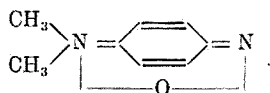
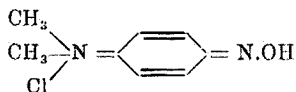
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle N.\langle \overline{\quad} \rangle.NO$$

Per quanto riguarda la struttura di questa nitrosobase è noto in-

([1]) Questa Gazz., 55, 729, (1925). Con l'acido libero, come vi è detto, la reaz. è straordinariamente lenta e forse non procede analogamente: senza dubbio ciò è in relazione al particolare impedimento indotto dal carbossile non eterificato e sta in accordo col fatto che tale acido non fissa che *due* atomi di bromo (Ber., 20, 1576 (1887): altrettanto avviene rispetto al bromo per l'acido acetilendicarbonico (Ber., 12 2213 (1879): di questo però anche l'etere dietilico nei saggi orientativi con i nitrosoderivati ha mostrato una grande lentezza a reagire, seppure dà luogo ad una combinazione analoga. ([2]) Questa Gazzetta, 54, 426 (1924). ([3]) Questa Gazzetta, 54, 432.

fatti che le viene attribuita comunemente anche la forma di isonitroso-derivato chinonico ([4]) e cioè per la base libera:

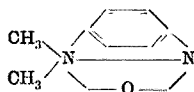
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! N = \langle \;\; \rangle = N \quad (N \text{---} O \text{---} N)$$

e per il cloridrato ([5]):

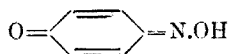
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \text{—} \\ Cl \end{array} \!\!>\! N = \langle \;\; \rangle = N.OH$$

e fra le diverse considerazioni che vennero fatte per giustificare questa supposizione è da tener conto fra altro anche delle relazioni fra struttura chinonica e colorazione, dimostrate e sviluppate recentemente da Hantsch per una serie numerosissima di composti.

In realtà è già stato posto in rilievo ripetutamente come è caratteristica del gruppo « nitroso » la colorazione azzurra o verde azzurra, che esso impartisce alla sostanza che lo contiene, e che si esplica quando questa sia allo stato monomolecolare o per fusione o per dissoluzione, giacchè molto frequentemente tali sostanze sono incolori quando sono solide in seguito a polimerizzazione e per alcune di esse in particolare per formazione di un dimero ([6]). Ora effettivamente i

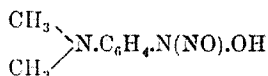
([4]) Cfr. *Otto Fischer* e *H. Hepp.*, Ber., **20**, 1252 (1887). L'altra formula proposta prima da H. Bergreen (Ber., **20**, 532 (1887) e poi da R. Hirsch (ibidem pag. 1569):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! N \text{————} N \quad (N \text{—} O \text{—} N)$$

venne scartata in seguito. ([5]) Cfr. ad es., trattato del *Bernsten* (trad. Miolati, curata da B. L. Vanzetti 1922 Milano pag. 436). Però risalendo alla citazione che vi è data, si trova una formula derivata da quella dell'annotazione precedente. ([6]) *R. Howson Pickard* e *J. Kenyon* (J. Chem. Soc., **91**, 896; Chem. Zentr., **78**, II. 239 [1907]), propongono per le forme dimere dei nitrosoderivati la struttura: $C_6H_5.N = O \ldots\ldots O = N.C_6H_5$ ove gli ossigeni sono collegati per le valenze secondarie (nebenvalenzen.). Questa citazione e l'interpetrazione vennero da me riferite erroneamente in un'annotazione di una precedente comunicazione (Questa Gazz., **52**, I, 196 [1922]). Intorno alla questione della polimeria dei nitrosoderivati cfr. *Bruhl* (Zeit. f. phys. Chem. **26**, 50) ed *E. Bamberger*, *A. Rising* (Ber., **34**, 3877 [1901]) e recentemente i lavori di *C. K. Ingold*, in particolare J. Chem. Soc., **125**, 168 (1924).

veri nitrosoderivati arilici seguono in generale questa regola ([7]): se ne conoscono però alcuni gialli ([8]) e giallo-verdi e fra questi ultimi le p.nitroso-aniline. Per queste però la struttura chinonica venne proposta non tanto per la tonalità del colore ([9]) quanto più che altro per analogia a quella ammessa per i nitroso fenoli:

$$O=\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle=N.OH$$

per i quali d'altra parte si è condotti a supporla per diverse riprove sperimentali.

Una dimostrazione della struttura chinonica delle p.nitrosobasi aromatiche non è stata altrettanto facile e probativa: anzi al contrario è da citare per quanto riguarda la p.nitroso-dimetilanilina che Velardi ([10]) facendovi agire l'acido nitroidrossilamminico e successivamente il cloruro di bario ne ottenne la p.dimetilamino-nitrosofenilidrossilammina:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ \quad \rangle N.C_6H_4.N(NO).OH \\ CH_3 \nearrow \end{matrix}$$

ciò che non è possibile spiegare altro che ammettendo per la nitrosobase la struttura di vero nitrosoderivato ([11]). D'altra parte è noto che tanto la p.nitroso-monometilanilina quanto la p.nitrosoanilina si sciolgono bene in alcali caustici acquosi assai dil. ed anzi sono stati descritti i rispettivi derivati sodici *gialli*.

Era quindi non privo di interesse anche in rapporto a tale questione riprendere lo studio del comportamento di queste nitrosobasi rispetto agli acetileni, completando intanto le ricerche preliminari sopracitate con la p.nitroso dimetilanilina e più ancora estendendole

([7]) *E. Bamberger, A. Rising* (loc. cit.) notano ad es. come eccezione che il 3.4.dimetil-nitrosobenzolo ha colore azzurro-verde chiaro anche solido e che perciò è probabilmente monomolecolare anche in tale stato. La p.nitroso-acetanilide esiste in una modificazione verde ed in una incolore (Chem. Zentr., **79**, I, 2027 [1908]). ([8]) Chem. Zentr., **75**, II. 1499 (1904). ([9]) Chem. Zentr., **90**, III, 12 (1919). Per la p.nitrosodimetilanilina ad es. il colore varia dal verde-giallo al giallo-verde al giallo secondo i solventi. Circa una spiegazione di tal variazione di colore con solventi contenenti un ossidrile cfr. Ber.. 46, 2272 (1913). ([10]) Questa Gazzetta, **34**, II, 69 (1904). ([11]) Cfr. anche *G. Bruni*, questa Gazzetta, **34**, II, 465.

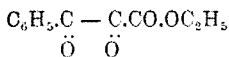
alla p.nitroso-monometilanilina [12] riserbandomi di continuarle poi con la p.nitroso-anilina [13] e, sempre in relazione alle considerazioni già svolte circa la influenza del sostituente in para, anche col p.nitroso-fenolo.

* * *

Per quanto riguarda l'addizione della p.nitroso-dimetilanilina all'etere etilico dell'acido fenilpropiolico ho voluto innanzitutto accertare con sicurezza la composizione del prodotto primitivo della reazione. Di esso infatti non avevo potuto eseguire altro che la determinazione di azoto su un campione greggio, opportunamente lavato, e perciò ne ho studiata *ex novo* la preparazione e la purificazione. Queste operazioni, come ho già accennato nella nota precedente, erano rese più ardue dal fatto che il prodotto al contatto di alcuni solventi cambiava notevolmente di proprietà: riferii nella medesima occasione come nel caso dell'alcool etilico già le esperienze preliminari mi permettevano di interpetrare la trasformazione semplicemente come addizione d'una mol. d'alcool ad una mol. della sostanza prima ottenuta, ed anche questa particolare ricerca mi sono occupato di completare ed estendere, come dirò in seguito. Inoltre la purificazione del prodotto primitivo della reazione, che rimaneva nelle madri, fu laboriosa anche perchè assieme ad esso si forma una certa quantità di p.p.tetrametildiammino-azossibenzolo.

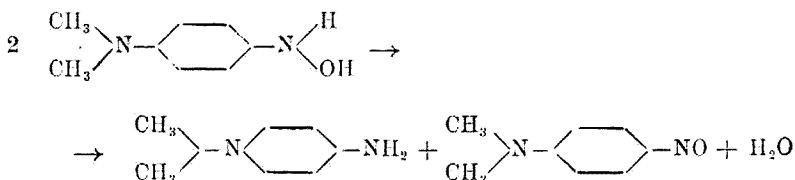
Infine l'analisi completa di un campione di sostanza pura dette resultati in perfetto accordo con la composizione già assegnata al prodotto in seguito alla sola determinazione di azoto prima eseguita ed alle sue proprietà.

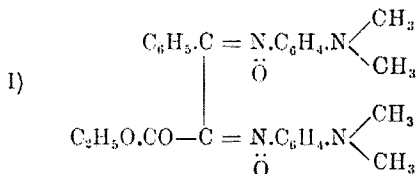
Stabilito ciò ho voluto controllarne la struttura mediante la scissione idrolitica: ho accertato in tal modo che dallo spezzamento della molecola prendono origine da un lato l'etere etilico dell'acido benzoilgliossilico:

$$\underset{\ddot{O}}{C_6H_5.C} - \underset{\ddot{O}}{C}.CO.OC_2H_5$$

[12] È da notare infatti che questa base, contenendo ancora un idrogeno non sostituito, per la mobilità di esso può assumere con maggior facilità la forma chinonica: questo è da ripetere anche a maggior ragione per la nitroso-anilina. [13] Trattandosi di un'ammina primaria essa potrà però reagire anche col gruppo carbossietilico presente nell'etere fenilpropiolico dando luogo alla formazione di una anilide sostituita.

riconosciuto alle sue note proprietà e per il caratteristico idrato del dianilderivato, descritto da Wahl ([14]) e che ho preparato da esso; dall'altro lato una mescolanza di p.dimetilamidoanilina e di p.nitroso-dimetilanilina in luogo della p.dimetilamino-β-fenilidrossilamina che sarebbe da aspettarsi se non fosse già noto che quest'ultima per ossidazione e riduzione reciproche dà luogo alla formazione delle due basi precedentemente indicate ([15]):

$$2\ (CH_3)_2N-C_6H_4-N\langle^{H}_{OH} \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_4-NH_2 + (CH_3)_2N-C_6H_4-NO + H_2O$$

Essendo conosciuto che la scissione idrolitica dei nitroni conduce normalmente alla formazione d'un carbonile da una parte e dall'altra di una β-idrossilammina sostituita, i resultati da me ottenuti comprovano senza alcun dubbio che al prodotto primitivo della reazione spetta la struttura già proposta:

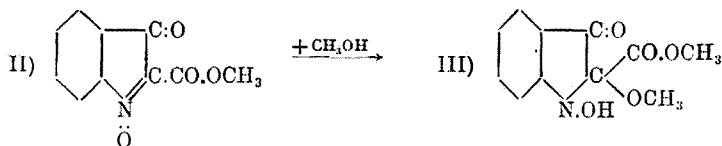
$$\text{I)}\quad \begin{array}{l} C_6H_5.C = N.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \quad\ \ |\qquad \ddot{O} \\ C_2H_5O.CO-C = N.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\quad\ \ \ddot{O} \end{array}$$

Questa dimostrazione così esauriente della struttura del prodotto primitivo della reazione formava già anche una base sicura alla ipotesi fatta prima, fondandomi solamente su criteri d'analogia, intorno alla struttura del prodotto di trasformazione di esso per azione dell'alcool etilico.

A proposito di questa trasformazione è da rilevare che essa presenta un certo interesse fra altro perchè anche la composizione stessa dei prodotti d'addizione con alcooli ai particolari derivati isatogenici analogamente costituiti, che mi permise di proporre la spiegazione più

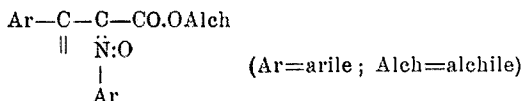
([14]) Bull. Soc. Chim. [4]. I, 466. ([15]) v. *Pechmann* e *W. Schmitz*, Ber., 31, 294 (1898). Gli A.A. dicono, che, come da comunicazione privata di E. Bamberger, anche questi aveva constatato altrettanto in altre occasioni.

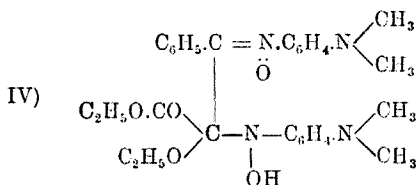
verosimile del fatto da me osservato, ha formato l'oggetto di una controversia degna di nota fra gli autori che l'hanno studiata.

Infatti G. Heller e W. Boessneck ([16]) accertarono che in particolare l'etere metilico dell'acido isatogenico (II) addiziona una mol. di alcool metilico anche semplicemente lasciandovelo in contatto lungamente o più rapidamente in presenza d'un po' di acido cloridrico: prima invece P. Ruggli ([17]) aveva affermato che si trattava d'una semplice isomerizzazione, ma poi egli stesso riconobbe giuste le conclusioni di Heller dando anzi diversi altri esempi di addizioni simili ([18]). Heller in base ad alcune considerazioni intorno alle proprietà del derivato che si forma ammette che la fissazione di alcool metilico avvenga secondo lo schema:

II) [anello benzenico condensato] C:O / C.CO.OCH_3 / N / Ö $\xrightarrow{+CH_3OH}$ III) [anello benzenico condensato] C:O / C(CO.OCH_3)(OCH_3) / N.OH

Considerando allora che tanto l'etere metilico dell'acido isatogenico, quanto il prodotto da me ottenuto (I) hanno a comune l'aggruppamento schematico:

Ar—C—C—CO.OAlch
‖ N̈:O
| Ar

(Ar=arile; Alch=alchile)

ammettevo già nella Nota precedente che l'addizione d'alcool etilico al prodotto primitivo avvenisse in modo analogo a quanto ritiene Heller conducendo ad un derivato della struttura:

IV)
$C_6H_5.C = N.C_6H_4.N(CH_3)_2$
(con Ö sull'N)
|
$(C_2H_5O.CO)(C_2H_5O)C—N—C_6H_4.N(CH_3)_2$
con OH sull'N

([16]) Ber., 55, 474 (1922). ([17]) Ber., 52, 7 (1919). ([18]) Helvetica Chim. Acta, 6, 594 (1923).

Effettivamente in tal modo risultava chiarito il fatto che una sola molecola di alcool si addiziona e con tutta probabilità nella maniera sopra indicata perchè un solo gruppo nitronico e precisamente appunto quello in α si trova adiacente al carbossietile, come nel derivato di Heller; di più si spiegava bene anche la variazione di colore, osservata nell'addizione, da una tonalità rosso-scuro ad una più chiara, rosso-aranciato, per la scomparsa di un aggruppamento nitronico, che è di natura auxocromo più che cromoforo ([19]).

Nonostante che per lo scopo e la natura delle ricerche presenti gli elementi sperimentali ed analitici da me raccolti finora, posti in relazione alle conclusioni sicure degli A.A. citati, a parer mio fossero già sufficienti per considerare risoluta la questione della composizione e della struttura del mio prodotto di addizione, ne ho esteso alquanto lo studio sia in ragione della controversia sopra accennata, sia perchè tale questione è in stretto rapporto con osservazioni analoghe già fatte su prodotti simili, come dirò in seguito.

A tal fine onde procurarmi il materiale di studio in maggior quantità e con risparmio di lavoro e di tempo ho voluto provare se facendo reagire le due sostanze di partenza in alcool etilico la reazione conducesse senz'altro al prodotto desiderato. Ho potuto constatare che specialmente a caldo si ottengono così dei buoni rendimenti di esso ed assai prontamente: anche in tali condizioni ha luogo però la formazione di una certa quantità di p.p.tetrametildiamminoazossibenzolo, il quale ostacola alquanto la purificazione del prodotto tanto più che a tale scopo non potevo impiegare solventi diversi dall'alcool per le ragioni che erano da supporre facilmente e che ebbero in seguito riprova sperimentale.

Il prodotto purificato si presentò con caratteri identici a quelli già descritti nella mia nota antecedente e come allora venne analizzato dapprima avendolo *polverizzato* e portato a peso costante *nel vuoto* su ac. solforico: i resultati analitici furono molto concordanti con quelli precedentemente ottenuti ma com'essi lievemente deficienti per il carbonio (0,59 % in meno).

Avendo osservato che campioni del prodotto di vecchia preparazione conservati nell'oscurità *in cristalli interi* per alcuni mesi non apparivano nè sfioriti nè opacati o comunque alterati, e ricordando

([19]) *Miescher K.*, Nitrone und Nitrene. (Promotionsarbeit. Zurigo, 1918) pag. 37. Anche Heller constatò che il composto d'addizione sopracitato (III) ha color giallo-limone pallido, mentre l'etere isatogenico di partenza è colorato in giallo tendente all'aranciato (*Pfeiffer*, Ann., 411, 149).

d'altra parte che P. Ruggli [20] per alcuni dei suoi prodotti d'addizione ai derivati isatogenici sopra citati aveva constatato una non grande stabilità, ho provato a *polverizzare* un campione del prodotto analizzato ed a tenerlo su ac. solforico *senza vuoto* ma ho riscontrato che anche in tali condizioni perdeva notevolmente di peso.

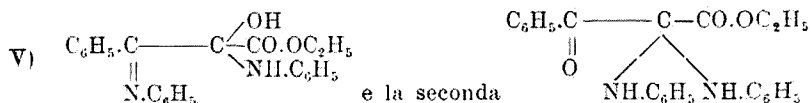
Allora d'un altro campione della sostanza medesima in *cristalli interi,* portato a peso costante su ac. solforico *senza vuoto,* ho eseguita la determinazione di carbonio e idrogeno, ed ottenni percentuali corrispondenti bene alle calcolate, specialmente per il carbonio: in questa combustione osservai che si sviluppavano vapori che bruciavano assai prima della fusione della sostanza, mentre il colore di essa diveniva più scuro: evidentemente si trattava di alcool che si svolgeva dal prodotto. Tutto ciò spiega bene sia le differenze analitiche dapprima riscontrate. sia come il punto di fusione non è ben netto e varia assai, certamente secondo la rapidità del riscaldamento. In accordo poi a quanto sopra sta anche il fatto che il prodotto per semplice cristallizzazione impiegando alcuni solventi diversi dall'alcool dà cristalli della sostanza originaria.

In conclusione mi sembra che dalle osservazioni fatte risulti chiaramente come quanto è agevole l'addizione di alcool, altrettanto facile è che il prodotto ne perda, specialmente quando sia disfatto l'edificio cristallino e perciò sia da ritenere che, pure assegnando la formula di struttura sopra indicata al prodotto d'addizione, questo presenta una stabilità non molto grande.

Infine riguardo alla struttura di tale sostanza è opportuno ricordare quanto riferisce l'A. citato, A. Wahl, che cioè già gli eteri etilico e metilico dello stesso acido benzoilgliossilico addizionano con facilità *una* mol. di acqua e si combinano con alcool etilico, sempre decolorandosi [21]: ma è ancor più notevole e da mettersi in relazione a quanto avviene per il mio derivato dinitronico che cercando l'A. cit. di preparare del medesimo etere etilico sia il derivato dianilico. che il disemicarbazone [22], nelle condizioni usuali non ottenne l'eliminazione di due molecole d'acqua, ed i prodotti così preparati ne contengono ancora *una* molecola [23]. Per l'idrato del dianilderivato in parti-

[20] Helvetica chim. Acta, 6, 598 ed in particolare 602 (1923). [21] Bull. Soc. Chim., [4], 1, 461 (1907) ibidem 13, 337 (1913). [22] *A. Wahl*, Bull. Soc. Chim., [4], 1, 461. [23] Anche la fenilidrazina reagendo nelle condizioni usuali d'esperienza con questo etere fornisce un prodotto d'addizione molecola a mol., che si può trasformare nel fenilidrazone: questo è identico al derivato che era stato ottenuto facendo agire il

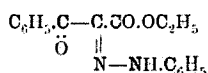
colare lo stesso A. ([24]), in base ad alcune considerazioni abbastanza persuasive, propone come preferibili due formule di struttura delle quali la prima corrispondente in tutto alla costituzione IV da me proposta per il mio derivato:

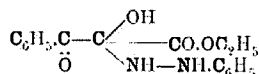
$$\text{V)}\quad \begin{array}{l} C_6H_5.C \text{———} C\begin{cases} OH \\ CO.OC_2H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} \\ \quad \| \\ \quad N.C_6H_5 \end{array} \quad \text{e la seconda} \quad \begin{array}{c} C_6H_5.C \text{———} C-CO.OC_2H_5 \\ \| \qquad\qquad / \ \backslash \\ O \qquad\quad NH.C_6H_5 \ \ NH.C_6H_5 \end{array}$$

anzi per l'idrato del disemicarbazone propone addirittura soltanto la formula analoga alla (V).

Tale coincidenza dell'ipotesi da me fatta seguendo l'interpetrazione di Heller con l'ipotesi emessa da Wahl, se non è da ritenere una dimostrazione sicura della vera struttura di tutti questi composti che derivano dal medesimo etere benzoilgiiossilico, non è certamente senza significato sotto tale rapporto. Anzi ritengo che questa interessante questione sarà da mettere in relazione con i resultati da me ottenuti molto tempo addietro ponendo a reagire la β-fenilidrossilammina col fenilgliossale: già dalla determinazione di azoto eseguita sul prodotto

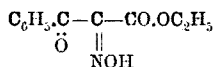
---

cloruro di diazobenzolo sull'etere benzoilacetico e perciò sicuramente ha la struttura:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C-C.CO.OC_2H_5 \\ \quad\ \ddot{O} \quad \| \\ \qquad\ \ N-NH.C_6H_5 \end{array}$$

Ne deriva quindi pel prodotto d'addizione la costituzione analoga alla sopra segnata (V):

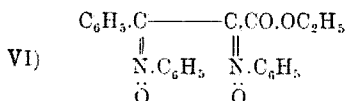
$$\begin{array}{l} C_6H_5.C-C\begin{cases} OH \\ CO.OC_2H_5 \\ NH-NH.C_6H_5 \end{cases} \\ \quad\ \ddot{O} \end{array}$$

(*A. Wahl*, Bull. Soc. Chim., [4], I, 726, 729, 797).

Giacchè l'idrossilamina col medesimo etere dà l'ossima di struttura accertata come α-monoderivato:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C-C-CO.OC_2H_5 \\ \quad\ \ddot{O} \quad \| \\ \qquad\ \ NOH \end{array}$$

sembrerebbe che la natura acida o basica del residuo sostituente d'una valenza dell'azoto attaccato al carbonio α, a parità degli altri sostituenti, abbia influenza sulla eliminazione o meno di acqua e quindi sull'addizionabilità di composti diversi (ad es. gli alcooli) al doppio legame eventualmente formatosi fra gli atomi di carbonio e di azoto sopra indicati, quale sarebbe il caso mio.

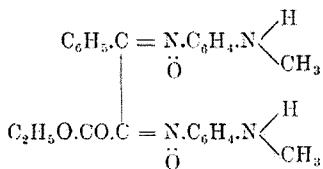
([24]) Bull. Soc. Chim. [4], 13. 471.

della reazione mi resultava che anche nella formazione di esso non aveva avuto luogo eliminazione d'acqua. Lo studio più approfondito di questa esperienza porterà forse un contributo significativo a risolvere la questione, ma probabilmente la decideranno le ricerche già iniziate sui prodotti di blanda riduzione del dinitrone descritto nella mia nota precedente, della costituzione:

$$\text{VI)}\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{——} & C.CO.OC_2H_5 \\ \| & & \| \\ N.C_6H_5 & & N.C_6H_5 \\ \ddot{O} & & \ddot{O} \end{array}$$

Anche l'alcool metilico si addiziona al dinitrone primitivo (I) ed il medesimo derivato d'addizione si ottiene direttamente con buoni rendimenti ed assai rapidamente facendo reagire in alcool metilico a caldo le due sostanze di partenza, come risulta dall'analisi e dalle proprietà del prodotto in tale maniera ottenuto.

* * *

La p.nitroso-monometilanilina pure, posta a reagire in soluzione cloroformica col medesimo etere etilico dell'acido fenilpropiolico, si addizionò ad esso: a freddo lentamente e con rendimento un po' scarso, ma più soddisfacente a caldo e, com'è naturale, assai più rapidamente. Il prodotto ha caratteri simili al precedente dalla p.nitroso dimetilanilina, composizione e struttura in tutto corrispondenti alla formula:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C = \underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_4.N\left\langle\begin{array}{l}H\\CH_3\end{array}\right. \\ \qquad\;\; | \\ C_2H_5O.CO.C = \underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_4.N\left\langle\begin{array}{l}H\\CH_3\end{array}\right. \end{array}$$

Infatti per idrolisi con acido diluito fornì etere benzoilgliossilico ed in luogo della p.monometilamino-β-fenilidrossilammina riscontraï la p.nitroso-monometilanilina, generatasi senza dubbio da essa insieme a p.monometilamino-anilina in seguito all'ossidazione e riduzione reciproche accennate nel caso precedente.

Mi sembra notevole il fatto che, per quanto mi risulta finora, questo nuovo dinitrone pur essendo così somigliante al precedente, non addi-

ziona alcool etilico, ma piuttosto cristallizzandolo da esso si presenta in due forme diverse, come già era stato riscontrato per il dinitrone sopra indicato (VI). Per questi due derivati non ho potuto impiegare come catalizzatore l'acido cloridrico per l'addizione d'alcool giacchè essi a differenza dei nitroni ciclici in generale ([25]) con gli acidi si idrolizzano con gran facilità.

Rimane dunque dimostrato che anche la p.nitroso-monometilanilina reagisce in questo caso nella forma di vero nitroso-derivato, come cioè era già stato riscontrato rispetto al medesimo etere fenilpropiolico per il nitroso-benzolo, il p.nitrosobenzoato etilico ed ora è accertato anche per la p.nitroso-dimetilanilina.

Le prime esperienze orientative per provare se fosse possibile ottenere analoghi composti dinitronici sia coll'etere stesso e p.nitrosoanilina, sia coll'etere acetilendicarbonico e p.nitroso-dimetilanilina hanno dato per ora risultati poco soddisfacenti o dubbî.

Ringrazio il laureando Sig. Marcello Del Zanna per il diligente aiuto prestatomi nell'esecuzione delle ricerche sopradescritte.

PARTE SPERIMENTALE.

Etere etilico dell'acido fenilpropiolico e p.nitrosodimetilanilina in cloroformio, a freddo.

Poichè di questa preparazione ho già riferito minutamente nella nota antecedente ([26]), la descrivo sommariamente, insistendo soltanto sopra le osservazioni e le manualità con le quali ho cercato di completarne lo studio. Come ho avvertito allora, ho impiegato anche per le esperienze descritte qui etere etilico fenilpropiolico preparato da me, come molto più puro di quello prelevato dal commercio.

Vennero uniti in cloroformio neutro, seccato a lungo su cloruro di calcio ([27]), nella quantità necessaria e sufficiente alla completa soluzione, gr. 4,51 di p.nitrosodimetilanilina e gr. 2.61 di etere fenilpropiolico: la preparazione venne lasciata a sè a temp. ordinaria ed all'oscuro per 2 mesi circa (invernali): già 3 giorni dopo il colore era passato al rosso-bruno verdastro. ma anche in seguito al resultato delle esperienze antecedenti soltanto dopo il periodo sopra indicato giudicai completa

([25]) Cfr. i lavori citati di *Ruggli* ed *Heller* ed anche *K. Miescher* (Nitrone und Nitrene v. sopra) 31. ([26]) Questa Gazzetta, 55, 729 (1925). ([27]) Allo scopo di eliminare al più possibile acqua ed alcool.

la reazione. Il liquido venne allora separato per filtrazione da pochi cristalli giallo-brunastri p. f. 235°, che al confronto risultarono costituiti da p.p.tetrametildiammino-azossibenzolo, come già supponevo al proposito nella nota precedente. La soluzione filtrata venne evaporata evitando un lungo riscaldamento ed il residuo oleoso e denso di color rosso-bruno intenso e scuro venne ripreso più volte a freddo con etere solforico: questo decantato fornì piccola quantità del prodotto già descritto: cristallini minuti di color rosso-bruno per trasparenza con riflessi metallici verdastri, p. f. 167°-168° con sviluppo gassoso. Il residuo rimasto dal lavaggio con etere, bollito a più riprese con tetracloruro di carbonio, che sembava adatto alla purificazione, si sciolse quasi completamente. La soluzione in tetracloruro trattata con nero vegetale per concentrazione dette cristalli dell'aspetto descritto e che purificati dallo stesso solvente si mostrarono assai puri al p. f., ma contenevano tracce notevoli di alogeno e non si prestarono ad una determinazione analitica esatta. Dalle loro madri ottenni prodotto inquinato dall'azossiderivato sopra indicato.

Non disponendo pel momento di altro prodotto puro, profittai della proprietà, descritta qui in seguito e che ha il prodotto di addizione con alcool etilico, più facilmente ottenibile, di perdere l'alcool e ritrasformarsi nel prodotto sopradescritto. Sciolsi perciò una porzione del prodotto di addizione con alcool etilico in acetato di etile concentrando quindi molto la soluzione: i cristalli ottenuti vennero purificati ancora da benzolo, che da soluzione concentrata depose lentamente prodotto omogeneo con i caratteri sopradescritti: seccato a 100° per 15' fuse a 168°-169° con sviluppo di gas, come prima dell'essiccamento a 100°: venne tenuto anche su acido solforico nel vuoto.

trov. %: C 68,27; H 6,51; N 11.86.

per $C_{27}H_{30}N_4O_4$ calc. : 68,35; 6,33; 11,81.

In benzolo a caldo si scioglie assai ma lentamente e lentamente si separa in minuti prismi rombici schiacciati, in gruppi, di colore rosso-aranciato bruno per trasparenza con i riflessi metallici verdastri: la polvere è colorata in rosso cinabro scuro.

Circa l'azione della luce su di essi cfr. nota precedente.

Scissione idrolitica del composto p. f. 168°-169°.

Gr. 0,5 del prodotto di cui sopra vennero trattati con 10 cc. di acido solforico al 25 %: la soluzione giallo-bruna non era limpida e lasciata a sè a temp, ordinaria per 1 ora e 15' aveva separato goccio-

line oleose. La sospensione venne allora esaurita con etere e questo per evaporazione dette un olio denso quasi incoloro che lasciato a sè anche a lungo non dette cristalli. Conservato per molti giorni in essiccatore ad acido solforico si colorò nettamente in giallo ed esposto poi all'aria umida ritornò quasi incoloro: carattere già riscontrato per l'*etere benzoilgliossilico* (28). Allo scopo di identificarlo con tutta sicurezza venne sciolto in acido acetico al 25 % e trattato con lieve eccesso di anilina sciolta in ac. acetico c. s. Si separò così un olio giallo vischioso che, lavato con acqua, seccato e ripreso con poco alcool caldo, dette per raffreddamento cristalli gialli p. f. 128° con tutti i caratteri di quelli ottenuti nell'analoga scissione descritta in seguito ed in quel caso controllati con analisi: poichè risultarono ad essi identici sia al confronto che al p. f. della mescolanza, erano costituiti dall'idrato del dianilderivato dell'etere benzoilgliossilico (29), la formazione del quale definiva senz'altro la costituzione dell'olio sopradescritto.

Le madri solforiche estratte con etere vennero rese alcaline con sol. satura di carbonato sodico e deposero così cristalli bruno-verdastri che raccolti e purificati da etere con nero vegetale si presentarono costituiti da una mescolanza: alcuni verdi per trasparenza, altri gialli. Evaporato l'etere vennero bolliti con etere di petrolio che decantai a caldo. Il residuo indisciolto venne purificato da etere solforico e dette scagliette verdi per trasparenza con riflessi metallici azzurri, che asciugate su piastra porosa e lavate con etere fusero a 83°: avevano lo stesso p. f. senza rammollire in mescolanza con *p.nitrosodimetilanilina* con la quale erano da identificare anche per tutti gli altri caratteri. La sol. in etere di petrolio dette per evaporazione ancora una mescolanza c. s. e non ne era facile la separazione. Per identificarvi la p.dimetilamidoanilina sciolsi in acqua la mescolanza di cristalli ed alla soluzione filtrata aggiunsi lieve eccesso di sol acq. di gliossale: ottenni un precipitato in fiocchetti cristallini di color rosso pomodoro. Questo prodotto cristallizzato due volte da benzolo si presentò in pagliette minutissime, a gruppetti, di color giallo-ocra p. f. 256°: in ac. solforico conc. dette una sol. con colore giallo-verde, che per aggiunta di una goccia di ac. nitrico conc. passò al rosso intenso. Per tutti questi caratteri risultava identico al p.p.tetrametildiamino-dianilderivato del gliossale (30), la formazione del quale era da riportarsi alla presenza della *p.dimetilaminoanilina* nella mescolanza sopra indicata. Mi accertai che la p.nitrosodimetilanilina, presente pure in essa, nelle stesse con-

(28) *A. Wahl*, Bull. Soc. Chim., [4], 1, 462-463. (29) *A. Wahl*, Bull. Soc. Chim., [4], 1. 466. (30) *H. v. Pechmann* e *W. Schmitz*, Ber., 31, 294.

dizioni non reagisce col gliossale: effettivamente dà al più leggera colorazione rossiccia, mentre è da notare che il dianilderivato è pochissimo solubile in acqua.

Etere etilico dell'acido fenilpropiolico e p.nitrosodimetilanilina in alcool etilico.

In un saggio preliminare lasciando a sè a temperatura ordinaria, all'oscuro, per un mese circa, gr. 0,87 di etere fenilpropiolico con gr. 1,50 di p.nitrosodimetilanilina (1:2 mol.) in tanto alcool etilico da sciogliere tutto intepidendo appena, osservai che la formazione di prodotto era lenta e scarsa avendo raccolto dopo il tempo indicato soli gr. 0,48 della sost. descritta sotto. Le madri fatte bollire a ricadere per 18 ore ne dettero ancora grammi 0,7 ed altra poca per concentrazione, inalzandosi così il rendimento verso il 50 %. Il prodotto dalle madri era misto a piccola quantità di p.p.tetrametildiammino-azossibenzolo.

Nonostante giacchè anche la sostanza ottenuta a caldo era abbastanza pura, la preparazione venne ripetuta con maggior quantità di prodotti nelle stesse proporzioni operando subito all'ebollizione.

A tal fine gr. 4,51 di p.nitrosodimetilanilina e gr. 2,61 di etere fenilpropiolico in 15 cc. circa di alcool etilico (intorno ai 98°) vennero bolliti a ricadere, mantenendo asciutto il refrigerante con tubo a cloruro di calcio. Dopo 6 ore di ebollizione lasciando a lungo a sè la sol. raffreddata ed innescata raccolsi gr. 2,82 del composto: bollendo ancora per 24 ore in tutto, lasciando raffreddare e raccogliendo i cristalli circa ogni 8 ore, ottenni altri gr. 0,9 della stessa sostanza un po' meno pura: però dopo l'ultima ebollizione ne ebbi così poca che non insistei ulteriormente: il rendimento fu presso a poco quale il precedente. Le madri concentrate ne deposero altra piccola quantità.

Il prodotto venne purificato sistematicamente da alcool etilico ed infine la porzione più pura venne ricristallizzata per analisi da alcool fortissimo: ottenni cristalli prismatici di forma rettangolare schiacciati, di color rosso aranciato per trasparenza, con riflessi metallici grigiastri, perfettamente omogenei.

Un campione di gr. 0,8652 di essi *polverizzato* e tenuto su acido solforico in essiccatore *senza farvi il vuoto*, in 12-13 giorni perse gradatamente di peso, in tutto gr. 0,0070: non insistei oltre.

Un altro campione *polverizzato* venne portato a peso costante tenen-

dolo su acido solforico *nel vuoto*: fuse a 137°-138° con lieve rammollimento e leggero sviluppo gassoso.

trov. %: C 66,33; H 6,97; N 10,99.

per $C_{29}H_{36}N_4O_5$ calc. : 66,92; 6,92; 10,77.

Un terzo campione *non polverizzato* venne tenuto su acido solforico *senza vuoto* fino a peso costante: p. f. 138°-139° con lieve rammollimento e leggero sviluppo gassoso.

trov. %: C 66,86; H 6,93.

par $C_{29}H_{36}N_4O_5$ calc. : 66,92; 6,92.

Venne osservato in questa determinazione che prima della fusione la sostanza assumeva colore più cupo e si sviluppavano vapori con tutta probabilità di alcool etilico, come ho accennato nella parte generale.

La sostanza analizzata era identica a quella che ottenni cristallizzando da alcool etilico il derivato p. f. 168°-169° preparato dagli stessi composti di partenza ma in sol. cloroformica (vedi sopra e nota precedente [31]), come resultò dal confronto e dal p. f. della mescolanza.

Potei constatare la trasformazione inversa con separazione dell'alcool addizionato nel modo seguente: sciolsi gr. 0,4 del prodotto p. f. 138-139° (ottenuto in sol. alcoolica) in 15 cc. di tetracloruro di carbonio: distillai quindi cc. 8 circa di solvente: per raffreddamento ottenni cristalli minuti rosso-bruni con riflessi metallici verdi p. dec. 161-162° con sviluppo gassoso, anche in mescolanza al prodotto ottenuto in sol. cloroformica, mostrandosi in tutto identici ad essi. Il tetracloruro distillato venne sbattuto con poca acqua ed in questa trattata con idrato potassico ed jodio ebbi la prova della presenza di alcool per la formazione di jodioformio.

Anche quando provai a cristallizzare il prodotto di addizione con alcool da acetato di etile si separarono cristalli del composto che non contiene più l'alcool.

Etere etilico dell'acido fenilpropiolico e p.nitrosodimetilanilina in alcool metilico.

Gr. 0,87 di etere fenilpropiolico e gr. 1,50 di p.nitrosodimetilanilina (1 : 2 mol.) vennero uniti in tanto alcool metilico da sciogliere completamente intepidendo appena e lasciati a sè a temperatura ordinaria

([31]) Questa Gazzetta, **55**, 729 (1925).

all'oscuro. Dopo 17 giorni la soluzione, che si era colorata in rosso-bruno, innescata dette abbondante cristallizzazione: lasciai ancora a sè c. s. per altri 7 giorni e raccolsi allora gr. 0,8 di prodotto, che purificai da alcool metilico bollente, nel quale si scioglie non molto ed assai lentamente: impiegando perciò quantità di solvente maggiore della sufficiente concentrai dopo filtrazione, ma insieme a cristalli prismatici rosso-aranciato se ne separarono alcuni più scuri ed altri minutissimi gialli. Ricristallizzato dal medesimo solvente senza concentrare la sol., si presentò in cristalli omogenei prismatici di color rosso-porpora con particolari riflessi metallici grigi, p. f. 143-144° con leggero sviluppo gassoso.

Le madri della preparazione vennero bollite per 26 ore e 30′ complessivamente in 3 riprese separando ogni volta il prodotto, identico al precedente ed in tutto altri gr. 0,75: il rendimento si elevò così un po' sopra al 50 %. Questa porzione ottenuta all'ebollizione purificata pure da alcool metilico bollente si mostrò impura d'una certa quantità di p.p.tetrametildiammino-azossibenzolo (cristallini aghiformi gialli identificati per confronto con esso). Poichè questo cristallizzava ancora a caldo e prima del prodotto rosso, che si deposita lentamente, venne prima separato per filtrazione a caldo: altro che si era depositato poi a freddo assieme ai cristalli rossi venne separato da questi ultimi più pesanti decantanto rapidamente le madri dopo agitazione. Ripetendo infine la cristallizzazione dal medesimo solvente il prodotto si presentò omogeneo, con tutti i caratteri di quello ottenuto prima a temperatura ordinaria e fuse come esso a 143-144° con leggero sviluppo gassoso (riscaldando i due campioni nello stesso bagno).

Per l'analisi la sostanza venne polverizzata e portata a peso costante nel vuoto su acido solforico: al p. f. c. s. notai allora lieve rammollimento.

trov. %: C 65,84; H 6,67; N 11,37.

per $C_{28}H_{34}N_4O_5$ calc. : 66,40; 6,72; 11,07.

Le differenze fra le percentuali trovate e le calcolate sono del medesimo ordine di quelle riscontrate pel prodotto di addizione con alcool etilico seccato nelle medesime condizioni e son da riportarsi alla stessa causa.

La sostanza analizzata al confronto (per l'aspetto, solubilità, p. f. da sola ed in mescolanza) con quella che si ottiene cristallizzando da alcool metilico il prodotto p. f. 168-169° (preparato dalle medesime sostanze di partenza ma in sol. cloroformica) risultò in tutto identica ad essa.

Etere etilico dell'acido fenilpropiolico e p.nitroso-monometilanilina.

Un'esperienza per riscontrare se le due sostanze avessero reagito più prontamente e completamente in piridina mi dette un rendimento così scarso che ho preferito come solvente il cloroformio.

Preparazioni in questo solvente con piccole quantità di sostanze agendo prima a temp. ordinaria poi all'ebollizione per la lentezza con cui procede l'addizione a freddo, mi fecero adottare il procedimento impiegato nella esperienza, che, avendomi dato miglior rendimento, descrivo brevemente.

Gr. 2,6 di etere fenilpropiolico e gr. 4,10 di nitrosobase (1 : 2 mol.) uniti in tanto cloroformio (neutro, tenuto a lungo su cloruro di calcio) da ottenere la soluzione quasi completa a freddo, vennero lasciati a sè all'oscuro nella stanza di lavoro, dapprima a temp. ordinaria, nel mese di Marzo: in tutto 25 giorni, dei quali per 8 degli ultimi il recipiente venne tenuto accanto alla stufa (25-40°), dopo di che bollì a ricadere a ricadere per 18 ore circa. Allora dalla soluzione separata per filtrazione da poca sost. resinosa bruno-scura venne cacciato il solvente prima per la maggior parte a b. m. poi a freddo soffiandovi sopra dell'aria. Il residuo, olio denso di color bruno scuro che odorava di etere fenilpropiolico venne ripreso 3 volte con etere bollente: questo decantato, per raffreddamento ed innesco dette assai poco del prodotto descritto in seguito: per forte concentrazione fornì nitrosobase inalterata e conteneva dell'etere fenilpropiolico, che non aveva reagito. La massa vischiosissima residua dall'ebollizione con etere, disciolta in poco acetato di etile ed innescata depose lentamente gr. 1,06 di prodotto cristallino rosso p. dec. 185° con sviluppo gassoso: altro poco (gr. 0,17) ne raccolsi dalla soluzione eterea e dai residui del precedente.

Per l'analisi un campione del più puro ottenuto nelle preparazioni fatte venne cristallizzato pure da acetato di etile: si presentò in piccoli prismi ad angoli smussati di color rosso-cinabro, con riflessi metallici verdastri, che si separavano molto lentamente e dettero una polvere rosso sangue: questa venne seccata a 100° per 20′ e su acido solforico nel vuoto: p. dec. 189-190° con sviluppo gassoso.

trov. %: C 66,81 ; H 5,94 ; N 12,66.

per $C_{25}H_{26}O_4N_4$ calc. : 67,26 ; 5,83 ; 12.55.

Il prodotto è quasi insolubile anche a caldo in tetracloruro di carbonio ed etere solf., si scioglie bene invece anche a freddo in cloro-

formio; è discretamente solubile a freddo in acetato di etile, assai a caldo, e da questi solventi come dal benzolo si riottiene inalterata. Dall'alcool etilico in cui si scioglie lentamente all'ebollizione l'ho ottenuto in cristalli di forme diverse: da sol. conc. in cristalli massicci rossi e c. s., da sol. diluite in aghi sottili setacei, riuniti a stella, con color rosso e riflessi metallici giallo-verdastri: non presentarono però notevoli differenze nel p. dec. fra loro e con i sopradescritti e credo perciò che si tratti soltanto di diversa forma cristallina.

Una piccola quantità della sost. analizzata, in polvere, esposta in tubetto chiuso con sughero alla luce solare diretta, lentamente in alcune ore cambiò di colore verso il marrone via via più chiaro, ma senza resinificare anche per più prolungata insolazione.

Scissione idrolitica del composto p. dec. 189-190°.

Gr. 0,9 di prodotto vennero sciolti a freddo in cc. 10 di ac. solforico al 25 % e vennero lasciati a sè per 1 ora e ½. Il colore della sol. passò dall'aranciato bruno ad una tonalità meno intensa e dopo poco si separarono gocciolette oleose: queste vennero raccolte con etere che per evaporazione lasciò un olio con i caratteri descritti prima per la analoga scissione.

Onde identificarlo con l'*etere benzoilgliossilico* venne sciolto in ac. acetico al 25 % e trattato con gr. 0,5 di anilina disciolta pure in ac. acetico c. s. in modo che il volume totale era cc. 8. Notai pronto e forte intorbidamento per separazione di un olio giallo, vischioso, che però non cristallizzava. Dopo alcune ore venne lavato con acqua per decantazione, seccato nel vuoto su ac. solforico e ripreso a caldo con poco alcool. Si separarono così lentissimamente aghetti corti giallo-solfo, riuniti a stelle, che purificati ancora da alcool vennero polverizzati e seccati nel vuoto su ac. solforico per 48 ore: fondevano a 129°.

trov. %: N 7,73.

per $C_{23}H_{22}O_3N_2$ calc. : 7,48.

Per questo resultato analitico e le sue proprietà è da identificare con l'idrato del dianil-derivato dell'etere benzoilgliossilico, già conosciuto ([32]).

La sol. acq. acida, estratta con etere, venne trattata con sol. satura di carbonato sodico fino ad alcalinità: la sost. bruno-scura vischiosa,

([32]) Bull. Soc. Chim., [4], I, 466.

che si separò, raccolta con etere e purificata da esso con nero vegetale per forte concentrazione della sol. dette cristallini verdi per trasparenza con riflessi metallici azzurri bagnati da un olio rosso bruno. Asciugati su piastra porosa e lavati con etere fusero a 116°: per i loro caratteri ed il p. f. in mescolanza con *p.nitroso-monometilanilina* vennero identificati con essa: senza alcun dubbio questa si era rigenerata dalla p.monometil-amino-β-fenilidrossilammina, formatasi in primo tempo nella scissione ([33]).

Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università. Marzo 1926.

FERNANDES L. — **Sulla valenza di coordinazione di due gruppi ossidrili in posizione orto. - II. Complessi dell'ossiidrochinone, della 1-2-diossinaftalina e dell'aldeide protocatechina con gli acidi del gruppo molibdeno.**

In una precedente nota ([1]) ho riportato i resultati ottenuti dallo studio di alcuni complessi che si originano per azione dei sali alcalini o di basi organiche degli acidi molibdico volframico e uranico sopra alcuni derivati pluriossidrilati, e in particolare sopra la pirocatechina e il pirogallolo. Considerando questi complessi dal punto di vista della teoria della coordinazione e immaginando di partire rispettivamente da acidi diacquomolibdico(volframico ed uranico) ero arrivato ad ammettere due formule generali:

$$\left[X\,O_3 \begin{matrix} Ph \\ H_2O \end{matrix}\right]\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \qquad \left[X\,O_2 \begin{matrix} Ph \\ Ph \end{matrix}\right]\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

1 2

a seconda che una o tutte e due le molecole di acqua di questo ipotetico acido fossero sostituite con molecole di fenolo. Preparai quindi,

([33]) *H. v. Pechmann* e *W. Schmitz*, Ber.. 31, 294 (1898).

([1]) Questa Gazzetta, 55, 424 (1925).

e descrissi numerosi composti corrispondenti a queste formule, nei quali il Ph. era costituito da pirogallolo o pirocatechina. Accennai poi come esso potesse essere un qualsiasi composto organico aromatico contenente due ossidrili in posizione orto.

Già in una precedente nota ([2]) avevo citato tre interessanti lavori di H. Reihlen sopra la costituzione dei complessi della pirocatechina e dei suoi derivati con alcuni elementi metallici, quali il Fe, Co, Ni, ecc.

In questi lavori, oltre ad arricchire i dati sperimentali dovuti al Weinland si porta un forte contributo allo studio della costituzione di questa interessante classe di composti metallorganici. Credo mi sia concesso però di porre in rilievo il seguente fatto. L'Autore scrive: « Il gruppo fenolico ossidrilico può essere al tempo stesso apportatore di un ione e di un legame di valenza accessoria ». E' lecito allora domandarsi perchè l'acido fenico, la resorcina, l'idrochinone e la fluoroglucina non diano luogo a complessi dello stesso tipo; perchè dei fenoli bivalenti è peculiarità della pirocatechina il dar luogo a composti organometallici; lo stesso ragionamento si potrebbe fare per i fenoli trivalenti e i naftoli e in generale per tutte le sostanze aromatiche ossidrilate. Come invece ho già detto nella mia precedente nota, il legame di valenza accessoria si esplica solo quando gli ossidrili sono almeno due e in posizione orto.

I sigg. E. Dormois e A. Hommelaitre i quali, in un lavoro recentissimo ([3]) studiano l'influenza dei vari acidi sul potere rotatorio dell'acido molibdomalico, hanno osservato che quei composti aventi due ossidrili vicini producono una forte diminuzione di questo potere; tutti quei composti cioè che con la MoO_3 danno luogo a quella intensa colorazione rossa segnalata sin dal 1892 dallo Stahl ([4]).

Anche questa è una nuova conferma a quello che ho enunciato poco prima. Nella nota precedente ho esteso la ricerca ad altri composti organici aventi al solito due ossidrili in posizione vicina, e in particolare all'ossidrochinone, all'1-2-diossinaftalina e all'aldeide protocatechina.

I complessi dell'acido molibdico e volframico con i primi due composti citati, sono sali male cristallizzati, insolubili, facilmente decomponibili, che non è facile quindi ottenere allo stato di purezza necessaria. Inoltre io avevo a disposizione una quantità molto esigua di questo materiale.

([2]) Rend. accad. Lincei, I, 440 (1925). ([3]) Comp. Rend., 178, 2183 (1924).
([4]) Ber., 25, 1600.

Sono ricorso allora a un metodo fisico per individuare la composizione di tali complessi. In particolare, profittando del fatto che, sia le soluzioni dei molibdati e wolframati, sia quelle dei composti organici sono incolore o quasi, e non presentano quindi spettro di assorbimento nella regione visibile, mentre che i complessi sono intensamente colorati, e danno quindi luogo ad uno spettro caratteristico; ho costruito il diagramma assorbimento concentrazione, in virtù del quale ho potuto individuare i composti desiderati.

Sistema molibdato ammonico ossidrochinone.

Furono preparate due soluzioni n/100 dei due composti. Mediante una buretta venivano prelevate in una vaschetta di vetro quantità eguali di soluzione in proporzioni sempre diverse. Cominciai da 9 cc. di una e 1 cc. dell'altra; poi 8 e 2 e così di seguito sino ad 1 : 9. Di tali soluzioni, appena versate nella vaschetta veniva determinato lo spettro di assorbimento. Mi sono servito per queste esperienze del piccolo spettrografo di Hilger Come sorgente di luce ho usato una lampada di Nernst inserita sopra una batteria di accumulatori. Le fotografie furono eseguite una sopra all'altra mediante spostamento dello chassis, usando lastre pancromatiche.

Sopra queste fotografie furono fatte le misure opacimetriche mediante l'opacimetro di Martens [5].

Per ogni spettro furono costruite le curve lunghezza d'onda-densità (densità 1 significa che passa $^1/_{10}$ della luce; densità 2, $^1/_{100}$; 3, $^1/_{1000}$ ecc.) togliendo da quest'ultima i valori del velo di fondo determinato mediante l'esame opacimetrico della lastra sovrastante e sottostante lo spettro in esame.

Dai vari diagrammi ottenuti per ogni concentrazione, fu costruito il diagramma di stato ponendo sulle ascisse le concentrazioni e sulle ordinate le densità relative a quelle lunghezze d'onda per le quali il variare della densità colla concentrazione era maggiormente visibile.

Se si osserva il diagramma della fig. 1, si vede come dalla concentrazione 100 $^0/_0$ di $(NH_4)_2MoO_4$ alla concentrazione del 50 $^0/_0$ la densità della gelatina impressionata vada diminuendo gradatamente cioè con l'aumentare della concentrazione in ossidrochinone aumenti l'assorbimento della luce diventando sempre maggiore la concentrazione del

[5] Tali misure furono eseguite dal Chiar.mo Dott. P. Cassinis, che sentitamente ringrazio, direttore tecnico della F. I. L. M. (Ferrania).

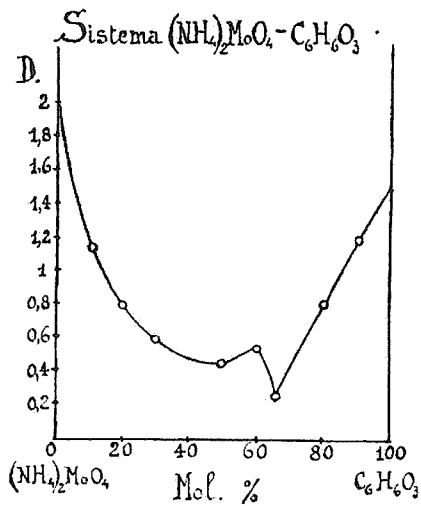



FIG. 1.

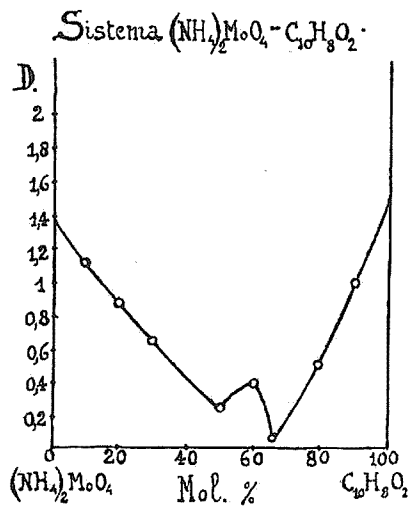



FIG 2.

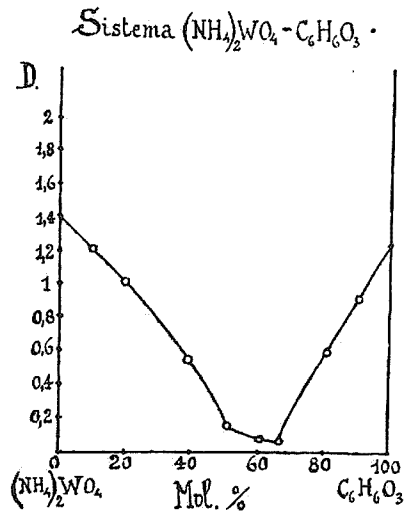
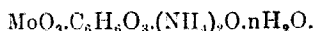
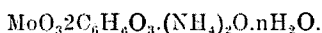



FIG. 3.

complesso. Il massimo di assorbimento sia quando non si ha un eccesso nè dell'uno, nè dell'altro componente, quando si è raggiunto cioè, che i due componenti si trovino nella stessa rapporto che nel composto.

A tale concentrazione (50 : 50) corrisponde quindi il composto:

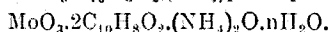
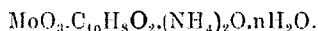
$$MoO_3.C_6H_6O_3.(NH_4)_2O.nH_2O.$$

Aumentando ancora la concentrazione dell'ossidrochinone l'assorbimento diminuisce per riaumentare ben presto e raggiungere un nuovo massimo più intenso del primo, per la concentrazione:

$$MoO_3 2C_6H_6O_3.(NH_4)_2O.nH_2O.$$

Fra la concentrazione del 50 % e quella del 66 66 % di $(NH_4)_2MoO_4$ si può supporre che i due composti si trovino in equilibrio. Per concentrazioni di $C_6H_6O_3$ superiori al 66,66 % si ha una diminuzione continua dell'assorbimento.

L'assorpimento del fenolo puro, relativamente alto, è dovuto al fatto che la soluzione era deb lmente colorata in giallo per le impurezze di questo composto e per i prodotti di ossidazione formatisi durante i brevi minuti di posa.

Sistema molibdato ammonico–1–2–diossinaftalina.

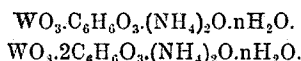
Il diagramma della fig. 2 che rappresenta questo sistema, non differisce che di poco dal diagramma precedente, e fu costruito in modo perfettamente analogo, e pure analoga è la formula dei due composti che si ricavano:

$$MoO_3.C_{10}H_8O_2.(NH_4)_2O.nH_2O.$$
$$MoO_3.2C_{10}H_8O_2.(NH_4)_2O.nH_2O.$$

L'assorbimento di questo è però leggermente superiore a quello dei corrispondenti composti con l'ossidrochinone, essendo minori le densità minime.

Sistema wolframato ammonico–ossidrochinone.

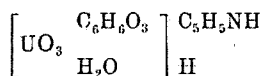
Del wolframato ammonico ho studiato solo i composti con l'ossidrochinone non avendo più diossinaftalina a disposizione. Il diagramma N. 3 presenta perfetta analogia coi precedenti.

Si può solo notare che tra i due composti:

$$WO_3.C_6H_6O_3.(NH_4)_2O.nH_2O.$$
$$WO_3.2C_6H_6O_3.(NH_4)_2O.nH_2O.$$

non si ha una diminuzione di assorbimento, e ciò lo si può spiegare con la poca differenza che corre fra l'assorbimento dell'uno e quello dell'altro.

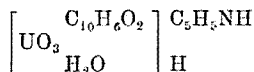
Trovandosi quindi i due composti in equilibio, l'assorbimento varia in modo continuo.

Ossidrochinone-acquo-uranato di piridina.

$$\left[UO_3 \begin{matrix} C_6H_6O_3 \\ H_2O \end{matrix}\right] \begin{matrix} C_5H_5NH \\ H \end{matrix}$$

Ad una soluzione 2 N. di solfato di uranile venne aggiunta la quantità stechiometrica di ossidrochinone: tale soluzione fu addizionata a caldo di alcuni cc. di piridina. Si ottenne un precipitato marrone scuro microcristallino che venne spemuto alla pompa e lavato prima con acqua calda poi con alcool ed etere. Per il metodo di analisi di questi composti rimando alla mia precedente nota.

trov. %: U 46,60; N 2,81; H_2O 3,16.
per $UO_3.CH_4O_3.C_5H_5NH.H_2O$ calc. : 46,89; 2,75; 3,54.

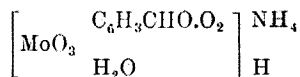
1-2-diossinaftalina-acquo-uranato di piridina.

$$\left[UO_3 \begin{matrix} C_{10}H_6O_2 \\ H_2O \end{matrix}\right] \begin{matrix} C_5H_5NH \\ H \end{matrix}$$

Questo composto fu preparato in modo del tutto analogo al precedente, il suo colore è leggermente più chiaro, tendente al rosso mattone.

I complessi del tipo 2 contenenti cioè due molecole di composto organico non si possono preparare perchè per aggiunta di piridina a soluzioni contenenti sali di uranile in presenza di eccesso di ossidrochinone o di diossinaftalina, si ottengono dei liquidi rossi, sciropposi, incristallizzabili.

trov. %: U 43,18; N 2,70; H_2O 3,20
per $UO_3.C_{10}H_6O_2.C_5H_5.NH.H_2O$ calc. : 43,96; 2,58; 3,32

Protocatechicaldeide-acquo-molibdato di ammonio.

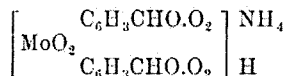
$$\left[MoO_3 \begin{matrix} C_6H_3CHO.O_2 \\ H_2O \end{matrix} \right] \begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}$$

Per aggiunta di aldeide protocatechica ad una soluzione di molibdato di ammonio si ottiene la colorazione rossa caratteristica di questa classe di composti; per ottenere il composto con una sola molecola di aldeide ho agito in presenza di un rilevante eccesso di molibdato. Per raffreddamento della soluzione si sono separati dei bei cristalli rosso arancio, che triturati hanno dato luogo ad una polvere gialla, del colore della limonite.

All'analisi hanno dato i seguenti risultati:

trov. %: Mo 30.1; NH_3 5,18; H_2O 6,10

per $MoO_3.C_6H_3O_2.CHO.NH_4.H_2O$ calc. : 30,5; 5,41; 5,73

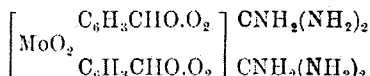
Diprotocatechicaldeide-molibdato di ammonio.

$$\left[MoO_2 \begin{matrix} C_6H_3CHO.O_2 \\ C_6H_3CHO.O_2 \end{matrix} \right] \begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}$$

Questo composto fu ottenuto in condizioni analoghe al precedente, operando invece in presenza di un eccesso di aldeide. La soluzione colorata in rosso cupo separa una polvere microcristallina marrone. Questo composto è assai più solubile del precedente.

trov. %: Mo 21,80; NH_3 3,81.

per $MoO_2.2C_6H_3O_2CHO.NH_4H$. calc. : 22,4; 3,97.

Diprotocatechicaldeide-molibdato di guanidina.

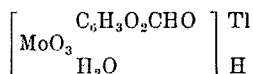
$$\left[MoO_2 \begin{matrix} C_6H_3CHO.O_2 \\ C_6H_3CHO.O_2 \end{matrix} \right] \begin{matrix} CNH_2(NH_2)_2 \\ CNH_2(NH_2)_2 \end{matrix}$$

Se ad una soluzione di molibdato di guanidina, si aggiunge, alla ebollizione, dell'aldeide protocatechica, si ottiene una colorazione rossa. Per raffreddamento di questa soluzione, si separa un bellissimo pro-

dotto cristallino rosso mattone. Questo composto è molto stabile, si può facilmente ricristallizzare, e si può scaldare sino a 160° senza che subisca la benchè minima decomposizione. Esso è assai solubile in acqua bollente, pochissimo a freddo. In alcool e in etere è quasi insolubile.

All'analisi si ottennero i seguenti resultati:

trov. %: MoO 18,50; N 15,86.
per $MoO_2.2C_6H_3O_2CHO.2CNH_2(NH_2)_2$ calc. : 18,25; 15,91.

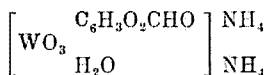
PROTOCATECHICALDEIDE-ACQUO-MOLIBDATO DI TALLIO.

$$\left[MoO_3\begin{matrix}C_6H_3O_2CHO\\H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Tl\\H\end{matrix}$$

Ad una soluzione del sale di ammonio fu aggiunta alla temperatura di ebullizione, una soluzione di nitrato talloso. In un primo tempo si ebbe un intorbidamento dovuto ad una polvere gialla, amorfa; la soluzione fu filtrata, e per raffreddamento si ottennero dei cristalli rossi poco solubili nell'acqua fredda, ma sufficientemente solubili a caldo.

Per l'analisi fu precipitato prima il tallio come joduro, e poi il molibdeno come solfuro, perchè per trattamento con H_2S della soluzione contenente anche il tallio, precipita anche da soluzioni relativamente acide, il solfomolibdato di tallio, poco solubile.

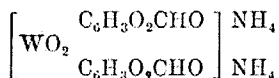
trov. %: Mo 19,11; Tl 41,0; H_2O 3,51.
per $MoO_3.C_6H_3O_2CHO.TlH.H_2O$ calc. : 19,20; 40,8; 3,60.

PROTOCATECHICALDEIDE-ACQUO-WOLFRAMATO DI AMMONIO.

$$\left[WO_3\begin{matrix}C_6H_3O_2CHO\\H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}$$

Anche l'acido wolframico dà con l'aldeide protocatechica, dei composti analoghi a quelli dell'acido molibdico. Pure analogo è il metodo di preparazione. Alla soluzione del wolframato di ammonio fu aggiunta la soluzione di aldeide protocatechica in quantità stechiometrica: si separò dopo poco un prodotto microcristallino poco solubile, insolubile nell'alcool e nell'etere.

trov. %: W 45,6; NH 38,21; H_2O 4,16
per $WO_3.C_6H_3O_2CHO.2NH_4.H_2O$ calc. : 45,70; 8,45; 4,47

Diprotocatechicaldeide-wolframato di ammonio.

$$\left[WO_2 \begin{matrix} C_6H_3O_2CHO \\ C_6H_3O_2CHO \end{matrix} \right] \begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \end{matrix}$$

Ad una soluzione di wolframato di ammonio fu aggiunta a caldo della anidride protocatechica in eccesso; si separò una polvere marrone, microcristallina, dovuta al composto precedentemente descritto. La soluzione fu allora filtrata e lasciata cristallizzare. Si separò una massa cristallina violacea, assai solubile in acqua, insolubile in alcool ed etere.

trov. %: W 33,9; NH_3 6,11.

per $WO_3.2C_6H_3O_2.CHO.2NH_4$ calc. : 34,3; 6,35.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Febbraio 1926.

LEVI G. R. e HAARDT R. — L'azione catalitica considerata come azione di superficie.

In precedenti lavori [1] abbiamo dimostrato come i metalli della famiglia del platino possano, in determinate condizioni, essere precipitati in granuli così piccoli, da permettere una misura delle loro dimensioni, mediante l'esame roentgenografico con una approssimazione non inferiore a quella con la quale è stata determinata la dimensione dei granuli dei colloidi mediante l'ultramicroscopio.

Il confronto di questo metodo trovato da Scherrer con l'esame ultramicroscopico ha dato dei valori perfettamente comparabili.

Nelle ricerche sopra accennate abbiamo messo in evidenza come questo esame roentgenografico possa rappresentare qualche cosa di più di una conferma ai risultati già noti attraverso l'esame ultramicroscopico. Occupandoci in particolare dei metalli del gruppo del platino

[1] *G. R. Levi*, Giorn. Chim. Ind. e Applicata, luglio 1925. 410; *G. R. Levi* e *R. Haardt*, Rend. Lincei, III, (6) 1926, 91; id. id. pag. 215.

abbiamo dimostrato in queste sostanze precipitate come neri, delle dimensioni dei granuli dello stesso ordine di grandezza di quelle dei comuni metalli colloidali del commercio.

Nell'ultimo dei lavori sopra citati, accennavamo appunto (pag. 220) di avere esperienze in corso su di uno stesso metallo per studiarne l'azione catalitica in relazione al grado di suddivisione delle particelle, esaminando la reazione di decomposizione dell'acqua ossigenata.

E' ovvio che la scelta di questa reazione è stata da noi fatta per utilizzare un processo già accuratamente studiato dal punto di vista cinetico, da molti sperimentatori.

Per quanto riguarda la scelta del metallo adatto a questo esame, non vi era, a priori, nessuna ragione di preferenzà, e perciò abbiamo creduto di poter sperimentare con gli stessi preparati dei quali ci eravamo precedentemente occupati, poichè di essi già conoscevamo le dimensioni dei granuli. Uuna serie di piccole difficoltà, del tutto impre-vedute, ci ha costretti ha ripigliare la questione *ex novo*.

Infatti i preparati di platino e di palladio, dei quali possedevamo diversi campioni con granuli di dimensioni note, erano stati preparati con metodi chimici talvolta assai diversi e questo fatto è assai verosimilmente la causa del loro diverso comportamento, diremo cosi meccanico. Infatti si notano in alcuni di questi preparati dei fenomeni di flocculazione e di irregolare disposizione del catalizzatore di modo che i valori di decomposizione dell'acqua ossigenata osservati sono così profondamente influenzati da non permettere un confronto fra le dimensioni dei granuli e l'azione catalitica. Perciò per metterci al riparo da ogni azione occasionale dovuta ai metodi di preparazione, o a tracce di sostanze residue aderenti o ad altro, abbiamo preparato del platino finamente diviso con uno dei metodi già indicati e precisamente per azione dell'alluminio sull'acido cloroplatinico a caldo.

Abbiamo poi ingrossati i granuli sistematicamente per riscaldamento temperature crescenti, in modo da poter disporre di cinque preparati di platino di diverse dimensioni dei granuli.

Il prodotto di prima preparazione da H_2PtCl_6 in soluzione acida a 60° con alluminio in granelli corrisponde perciò ad una preparazione intermedia fra quelle 2 e 3 dei preparati di cui alla nota 1 sopra citata (pag. 95): esso diede come lato medio del granulo supposto cubico:

$$V = 50,5 \ \text{Å} = 5,05 \mu\mu.$$

Ommettiamo per brevità il calcolo relativo del tutto parallelo a quello del lavoro sopracitato.

Vogliamo però far osservare come questo valore si accordi assai bene con quelli allora verificati che furono 52,8 e 48,0 Å dato che dal modo di preparazione si doveva presumere un valore intermedio a questi.

Il preparato ottenuto come sopra venne successivamente riscaldato, per 12 ore ogni volta, a temperature crescenti e cioè a 110-150-180-215°. Nella tabella sotto riportata riferiamo accanto a questi preparati da 1 a 5 la temperatura di riscaldamento e il lato del granulo, supposto cubico, in Å e infine la superficie in cm^3 per gr. 0,01 di platino. Anche per questi preparati abbiamo ommesso il calcolo e la relativa registrazione fotometrica, trattandosi di considerazioni del tutto parallele a quelle dei nostri precedenti lavori ed eseguiti nuovamente per stabilire la dimensione dei granuli di questi preparati.

Numero della preparazione	Temperatura	A in Å	Superfice in cm^2
1	60°	50,5	5588
2	110°	55,5	5050
3	150°	85.1	3300
4	180°	149.0	1880
5	215°	·203,0	1385

Da questi valori risulta un accrescimento dei granuli col riscaldamento. Di questi cinque preparati ci siamo serviti per un confronto della loro azione catalitica nella reazione di decomposizione dell'acqua ossigenata. È ben noto come questa reazione monomolecolare abbia per K dei valori non costanti quando si considerino concentrazioni troppo deboli, poichè intervengono in modo spiccato fenomeni di assorbimento con concentrazioni maggiori alla supurficie del catalizzatore come è stato dimostrato da Bredig, Senter ed altri (²).

Per metterci al riparo anche da queste cause di perturbazione, abbiamo sperimentanto su tutti i catalizzatori in termostato alla temp. di 20° e con acqua ossigenata della stessa concentrazione circa 0,15 molare.

Il metodo consisteva nel raccogliere l'ossigeno prodotto, in campanelle graduate, mentre l'H_2O_2 era contenuta in bevute di vetro Jena delle stesse dimensioni, senza agitazione, ed in ciascuna delle quali era contenuta esattamente la stessa quantità di catalizzatore (gr. 0,01) e la

(²) V. per es. *Lewis*, Physical Chemistry, I, pag. 453 (1918).

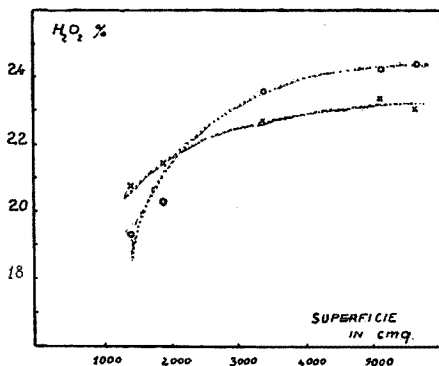
stessa quantità di soluzione di H_2O_2 (cc. 50). Riportiamo sotto i valori ottenuti in due prove parallele, della durata di un'ora ciascuna.

H_2O_2 **grammi per litro** 5,04. - **Temp.** 20°. - **Catalizzatore gr.** 0,01

Preparato	O_2 in cc. Rapporto a 0° e 760 m/m	H_2O_2 decomposta in grammi	H_2O_2 decomposta in %
1	20,32	0,0616	24,5
2	20,18	0,0612	24 3
3	19,68	0,0596	23 7
4	16,86	0,0512	20 3
5	16,05	0,0487	19,3

H_2O_2 **grammi per litro** 5,66. - **Temp.** 20°. - **Catalizzatore** 0,01

Preparato	O_2 in cc. Rapporto a 0° e 760 m/m	H_2O_2 decomposta in grammi	H_2O_2 decomposta in %
1	21,60	0,0655	23 2
2	21.90	0,0665	23,5
3	21,25	0 0644	22,8
4	20,10	0,0610	21,5
5	19,55	0 0593	20,9

Con i valori delle due precedenti tabelle, abbiamo costruito un diagramma portando sulle ascisse, in cm², le superfici che si calcolano per la quantità di gr. 0,01 dei diversi preparati da 1 a 5; e per ordinate le percentuali di H_2O_2 decomposta. Con un circoletto sono indicati i valori corrispondenti alla prima tabella, con una crocetta quelli relativi alla seconda. Come si vede dal diagramma i valori per la seconda prova corrispondono proporzionalmente ad una decomposizione maggiore, perchè la soluzione di H_2O_2 impiegata era più concentrata.

Le curve per punti così tracciate si prestano ad alcune osservazioni immediate assai interessanti: appare come al disopra di un certo limite l'aumento di suddivisione del catalizzatore ha una influenza praticamente trascurabile sulla azione catalitica; e già per valori corrispondenti a 3000 cm² per centgr. si hanno dei valori di decomposizione

che non vengono apprezzabilmente aumentati con un raddoppio della superficie catalizzante.

Interessante è il confronto dei preparati riscaldati a temperature più elevate, perchè, dai valori che ad essi corrispondono, appare una brusca caduta del potere catalizzante.

L'andamento della curva per valori crescenti della superficie dimostra che si è raggiunto un massimo nel potere catalitico, ed appare assolutamente sicuro. Qualche incertezza lascia, invece, dal lato dei valori decrescenti della superficie perchè mancano ulteriori punti di conferma.

Non è possibile sperimentalmente stabilire altri punti, perchè i preparati riscaldati al disopra di 215° presentano le linee dei fotogrammi di Debye già abbastanza nette e tali da non permettere un calcolo preciso. Tuttavia, confrontando questi fotogrammi con quelli delle spugne di platino del lavoro già citato (pag. 96-97) si può vedere che si tratta di granuli nettamente più grossi. Ciò per noi era particolarmente importante, perchè lo stabilire che preparati ottenuti a temperature più elevate e cioè a granuli nettamente più grossi, hanno potere catalitico enormemente più basso, rappresenta, anche se non possiamo stabilirne la superficie attiva, una conferma dell'andamento rapidamente decrescente della curva, per bassi valori della superficie catalizzante. Abbiamo perciò riscaldato ulteriormente una porzione del preparato 5 a temperature di 275° e 350°; i due preparati, così ottenuti, sono stati adoperati di confronto al preparato 4 nell'esperienza di decomposizione dell'H_2O_2 in modo perfettamente parallelo a quanto è stato sopra detto. Riportiamo i valori sperimentali ottenuti di confronto, indicando con 6 il preparato riscaldato a 275° e con 7 quello a 350°.

H_2O_2 gr. 5,04 per litro: cc. 50. Tem. 20. Catalizzatore gr. 001.

Preparato	O_2 in cc. Rapporto a 0° e 760 mm.	H_2O_2 decomposto in grammi	H_2O_2 decomp. %
4	16,86	0,0512	20,3
6	5,80	0,0176	7,0
7	3,14	0 0095	3.8

Da questi dati appare evidente la brusca caduta del potere catalitico e si può anche arguire che le dimensioni dei granuli dei preparati 6 e 7 siano enormemente maggiori; come lato del granulo di questi

preparati si devono presumere valori intorno ai 1000 Å. Nessun mezzo è però attualmente a nostra disposizione per una misura di tal genere.

La maggior dimensione di questi granuli rispetto a quelli delle spugne ottenute circa alle stesse temperature è assai verosimilmente dovuto al fatto che qui manca lo sviluppo di sostanze gassose e che questa assenza facilita l'ingrossamento dei granuli.

L'estensione della teoria di Langmuir allo studio dei catalizzatori fatta da Taylor ([3]), Clark ([4]), Wyckoff ([5]) ed altri, particolarmente sull'azione catalitica del nichel, non ha permesso, con l'esame roentgenografico, di dedurre nulla di quantitativo perchè i granuli di nichel appaiono già così ben formati, da non permettere misure di tal genere.

Le nostre osservazioni sono perciò le prime che si prestino ad un esame quantitativo, per quanto approssimato, della questione e dei varii esempi di catalisi abbiamo scelto questo perchè la natura del metallo e della reazione fanno ritenere che l'azione di superficie sia, se non l'unica, almeno la causa predominante del fenomeno catalitico.

I risultati trovati ci autorizzano a concludere in questo senso; anche senza poter escludere che vi siano altre cause concomitanti; cioè si può ritenere dimostrato che l'azione catalitica è funzione della superficie specifica del catalizzatore.

Troppi e di natura troppo diversa sono i fenomeni catalitici, per poter pensare ad una generalizzazione di queste osservazioni.

Nel caso particolare sopra descritto l'incremento dell'azione cata litica rispetto all'aumento di superficie specifica del catalizzatore è dapprima molto elevata e va quindi gradatamente decrescendo. Che fosse necessario portarsi, nel grado di suddivisione, a valori molto spinti per ottenere marcati effetti catalitici era cosa già acquisita dalla pratica; non è invece stabilito che una ulteriore suddivisione possa oltre certi limiti divenire inutile ciò che queste esperienze fanno forse intravvedere.

Non è anche da escludere la possibilità di qualche pratica applicazione di questo concetto ove sia confermato da altre esperienze che ci proponiamo di compiere.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Aprile 1926.

([3]) Proc. Roy. Soc., 1925, A. 108, 105; A id. 562. ([4]) J. Am. Accad. Chem. Soc., 47, 2661 (1925). ([5]) J. Am. Accad. Chem. Soc., 47, 2866 (1925).

GORI G. — Sopra alcuni derivati dell'anestesina.

L'anestesina (*etere etilico dell'acido p-aminobenzoico*) è impiegata in terapia quale anestetico locale, poco tossico e senza azione irritante, ma il suo uso si è reso molto limitato per la sua insolubilità nell'acqua.

Alcuni AA. hanno cercato di preparare dei derivati solubili della anestesina, fra questi p. es. Salkowski che ha cercato di trasformarla in un composto solubile condensandola con *acido isetionico* ([1]) e con l'*acido lattico* ([2]), ma senza ottenere resultati soddisfacenti. Anche Thoms e Ritsert ([3]) hanno preparato un certo numero di derivati dell'anestesina sostituendo l'idrogeno aminico con diversi gruppi onde studiare l'azione di queste sostituzioni sulle proprietà anestetiche del composto.

Pure altri chimici ([4])-([5]) si sono occupati di preparare diversi prodotti di condensazione dell'anestesina senza però mai giungere ad ottenere composti che presentassero speciali vantaggi sull'anestesina.

Riprendendo anch'io in esame tale questione ho fatto tentativi in vario senso per vedere se condensando l'anestesina con diverse altre sostanze potevo ottenere dei derivati che presentassero qualche vantaggio sull'anestesina.

Descriverò in questa nota alcuni prodotti che ho ottenuti condensando l'anestesina con *acido succinico*, con *anidride ftalica*, con *piperonalio*, con *clorodinitrobenzolo*, con *acido tetracloroftalico*, con *solfuro di carbonio* dei quali ho studiato anche l'azione fisiologica.

Resultati incerti o negativi ho ottenuto con *l'acido canforico*, con *epicloridrina*, con *acido malonico*, con *formaldeide e bisolfito sodico*, ma con queste ed altre sostanze continuo a fare esperienze intorno alle quali spero di dar presto notizie.

PARTE SPERIMENTALE.

1. — Anestesina ed acido succinico.

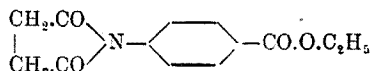
Quantità equimolecolari di anestesina e acido succinico si riscaldano in un tubo su bagno a olio; verso 180° si comincia a notare la eliminazione di acqua che a poco a poco viene asportata; dopo mezza ora e più di riscaldamento non si nota ulteriore eliminazione di acqua.

([1]) *Salkowski*, Ber., 49, 1376 (1916). ([2]) Ibidem, Ber., **50**, 637 (1917). ([3]) *Thoms* e *Ritsert*, Ber., Pharm. Ges., 31, 65 (1921). ([4]) *Manchot* und *Furlong*, Ber., **42**, 3030 (1909); **42**, 4383 (1909). ([5]) *Ischiwara*, Ber., **57**, 1125 (1924).

Raffreddata si riprende la massa con alcool bollente e dalla soluzione si ottiene una sostanza cristallizzata in lamelle prismatiche. Purificata con ripetute cristallizzazioni dall'alcool la sostanza fonde a 150° in un liquido incoloro.

trov. °/₀: C 62,98; H 5,36; N 5,66.
per $C_{13}H_{13}O_4N$ calc. : 63,15; 5,26; 5.66.

L'analisi mostra che la reazione fra anestesina ed acido succinico deve essere avvenuta con eliminazione di due molecole di acqua e formazione di un composto della formula:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{array} \!\!\! > N - C_6H_4 - CO.O.C_2H_5$$

Questo prodotto di condensazione è una sostanza bianca, leggera, lamelliforme, insipida, inodora, solubilissima in alcool bollente e in cloroformio; solubile in olio d'oliva a caldo, in etere e benzolo a freddo, insolubile in acqua.

Esso è interessante per l'analogia che mostra colla succinil-p-fenetidina (Pirantina) che il prof. Piutti preparò dall'anidride succinica con la p.fenetidina.

Come questo composto conserva le proprietà antipiretiche della p.fenetidina così era da sperare che il composto da me preparato avesse ancora le proprietà analgesiche dell'enastesina.

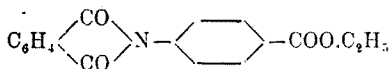
Le prove fisiologiche hanno dimostrato invece la perdita totale del potere anestetico.

2. – Anestesina e anidride ftalica.

Le due sostanze si fanno reagire, molecola a molecola seguendo il procedimento descritto nella preparazione del primo prodotto e fra 150° e 160° si nota l'eliminazione di acqua che continua per circa un'ora; raffreddatasi la massa bianco-grigio, di aspetto sericeo, si discioglie in alcool a caldo e per cristallizzazione si ottiene una bella sostanza bianca che purificata si presenta in bei prismi aghiformi fusibili a 150-151° con rendimento di circa il 90 °/₀.

trov. °/₀: C 69,18; H 4,22; N 4,84.
per $C_{17}H_{13}O_4N$ calc. : 69,15; 4,40; 4.74.

Da questi resultati si rileva che la reazione fra le due sostanze è avvenuta con eliminazione di una molecola di acqua e quindi al composto ottenuto si può attribuire la formula:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} < CO \\ < CO \end{array} \!\!\! > N - C_6H_4 - COO.C_2H_5$$

La sostanza ottenuta è insipida, inodora, solubilissima in benzolo e in clorofoemio a freddo, solubile in alcool e in tetracloruro di carbonio a freddo, meglio a caldo, solubile in olio d'oliva a caldo, insolubile in acqua. Non ha proprietà anestetiche.

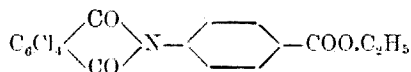
3. – Anestesina e acido tetracloroftalico.

Si prepara in modo analogo a quello seguito per i prodotti precedenti riscaldando le sostanze in quantità equimolecolari. La massa solida che si ottiene si fa cristallizzare dal benzolo e con esso si purifica onde ottenere aggruppamenti di cristalli prismatici che fondono a 255°.

trov. %: N 3,20.

per $C_{17}H_9Cl_4O_4N$ calc. : 3,23.

Questo dato analitico dimostra come la condensazione fra l'anestesina e l'acido tetracloroftalico sia avvenuta con eliminazione di due molecole di acqua e che al composto formatosi può attribuirsi la formula:

$$C_6Cl_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle N-\langle\quad\rangle-COO.C_2H_5$$

Esso è costituito da una sostanza bianco-giallognola che macroscopicamente appare di struttura lamellare; è untuosa al tatto, inodora, senza sapore; solubilissima in benzolo anche a freddo, in olio d'oliva a caldo, insolubile in acqua. È sprovvista di proprietà anestetiche.

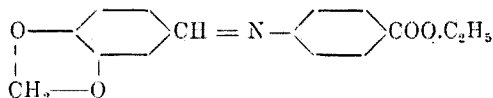
4. – Anestesina e piperonalio.

L'anestesina ed il piperonalio, in quantità equimolecolari si fanno reagire in un tubo da saggio per un'ora a bagno maria fra 95-98°. Dalla reazione si ottiene un liquido denso che raffreddandosi si rapprende in una massa solida giallognola; questa, dalla soluzione in poco alcool, cristallizza in aghi di color giallognolo; ricristallizzata dall'alcool si ottiene pura: al microscopio si mostra costituita da bei prismi e tavole prismatiche giallo chiare, trasparenti che fondono a 109-110°; dall'etere si ottengono le stesse forme più nitide ed intrecciate in bei geminati a rosetta.

trov. %: C 68,50; H 5.11; N 4,95.

per $C_{17}H_{15}O_4N$ calc. : 68,68; 5,05; 4,71.

Anche in questa condensazione si ha l'eliminazione di una molecola di acqua e formazione di un composto della formula:

$$\begin{array}{l} O-\langle\quad\rangle CH=N-\langle\quad\rangle COO.C_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-O \end{array}$$

La sostanza emana un leggero profumo di eliotropio, è però insipida, solubilissima in benzolo e cloroformio a freddo, in alcool e in olio d'oliva a caldo; solubile in etere e solfuro di carbonio a freddo; insolubile in acqua e non ha proprietà anestetiche.

5. – Anestesina e clorodinitrobenzene.

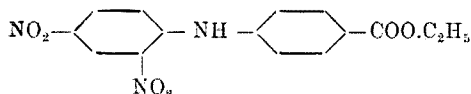
Le sostanze, in quantità equimolecolari, si fanno reagire in presenza di acetato sodico fuso onde trasformare in cloruro di sodio l'acido cloridrico che si forma nella reazione.

Si disciolgono gr. 3,30 di anestesina in cc. 50 di alcool e si aggiungono prima gr. 4,10 di clorodinitrobenzene e poi gr. 2 di acetato sodico; si fa bollire per 5 ore su bagno maria con apparecchio a ricadere. Dopo riposo di alcune ore si deposita la sostanza fortemente colorata in arancione.

Purificata con alcool si ottiene cristallizzata in prismi aciculari, lunghissimi che fondono a 112-113°.

trov. %: C 54,15; H 4, 0; N 12,82.
per $C_{15}H_{13}O_6N_3$ calc. : 54,38; 3,92; 12,68.

I resultati analitici dimostrano che la reazione fra anestesina e clorodinitrobenzene è avvenuta con eliminazione di una molecola di acido cloridrico, saturato dall'acetato sodico, e chè il prodotto di condensazione si può rappresentare con la formula:

$$NO_2-C_6H_3(NO_2)-NH-C_6H_4-COO.C_2H_5$$

La sostanza, di color arancio carico è inodora, insipida, solubilissima in benzolo, cloroformio, etere, acetone a freddo; in olio d'oliva, tetracloruro di carbonio a caldo; solubile in alcool, glicerina e solfuro di carbonio a caldo; insolubile in acqua a freddo, un po' solubile a caldo. Non presenta proprietà anestetiche.

6. – Anestesina e solfuro di carbonio.

Gr. 3.30 di anestesina si disciolgono in cc. 30 di alcool a freddo e si aggiungono alla soluzione gr. 1 di solfuro di carbonio e cc. 2-4 di acqua ossigenata; si agita ripetutamente e si lascia in riposo per 12 ore. Dopo del tempo si nota la deposizione di una sostanza giallastra che lentamente va aumentando, mentre si sviluppa acido solfidrico, riconoscibile all'odore e confermato dall'annerimento della carta all'acetato di piombo esposta ai vapori del liquido. Si separa la sostanza for-

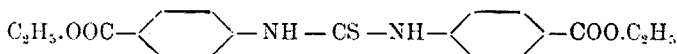
matasi e agitando di nuovo il liquido, dopo altre 12 ore di riposo se ne forma altra e così di seguito per altre 5 o 6 volte, avendo cura di aggiungere piccole quantità di acqua ossigenata. Si riuniscono le varie porzioni di sostanza ottenuta, si disciolgono in pochissimo alcool, si filtra per togliere le impurezze indisciolte, ripetendo più volte la purificazione.

Si ottiene così una polvere di color giallo chiaro simile di aspetto ai fiori di solfo, che al microscopio si mostra costituita da bellissime tavole e prismi esagonali e talvolta si notano anche delle belle bipiramidi tetragonali che fondono a 153° in un liquido giallo limpido.

trov. %: N 7,45.

per $C_{19}H_{20}O_4N_2S$ calc. : 7,52.

Per il quantitativo di azoto che corrisponde a quello calcolato per la formula:

$$C_2H_5.OOC-C_6H_4-NH-CS-NH-C_6H_4-COO.C_2H_5$$

si può ammettere che due molecole di anestesina reagiscano con una di solfuro di carbonio originando il composto e sviluppando una molecola di acido solfidrico.

Questa reazione si compie in presenza di acqua ossigenata che agisce quale catalizzatore.

La sostanza, microcristallina, di color giallo chiaro è inodora, insipida, solubilissima in alcool a caldo, meno a freddo, solubile in acetone a freddo, in cloroformio e in olio d'oliva a caldo, poco solubile in benzolo, in etere e in tetracloruro di carbonio, insolubile in acqua; non possiede proprietà anestetiche.

* * *

Le prove fisiologiche effettuate su questi composti confermano quanto Thoms e Ritsert ([6]) già rilevarono, che cioè: *con la sostituzione degli atomi di idrogeno del gruppo aminico si riduce assai l'azione fisiologica.*

Siena. — Istituto Tecnico. Giugno 1926.

([6]) *Thoms* e *Ritsert*, loc. citato.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ROLLA Luigi e FERNANDES Lorenzo. — Ricerche sopra l'elemento a numero atomico 61. - (Nota I).

Considerazioni teoriche fondate sulla accettabilità del modello atomico di Böhr, portano alla persuasione che l'elemento di numero atomico 61 debba ricercarsi fra le terre didimiche e in particolare fra il neodimio e il samario. Hadding ([1]) nel 1922, durante l'analisi Röngtenspettrografica di alcuni minerali, ammise di avere trovato nella fluocerite la riga caratteristica dell'elemento 61. Le lunghe e sistematiche ricerche eseguite invece da Günther e Stranski ([2]) dettero risultati completamente negativi, e pure tutte negative furono le ricerche di numerosi sperimentatori, eseguite mediante l'analisi degli spettri di raggi X (emissione della serie L) sui minerali delle terre rare e su materiali arricchiti).

In base a questi risultati negativi, Prandtl e Grimm ([3]) arrivarono ad ammettere che l'elemento 61 dovesse non esistere,

Sin dall' inizio del 1922 noi avevamo attaccato una piccola quantità di materiale didimico, proveniente dalle sabbie monazitiche brasiliane, per la ricerca di questo elemento.

Come metodo di frazionamento noi ci servimmo di un metodo che ci aveva dato ottimi risultati nel frazionamento delle altre terre rare ([4]), basato sulla cristallizzazione dei solfati doppi col tallio.

Durante l'analisi degli spettri di assorbimento eseguiti come controllo del frazionamento, potemmo osservare delle anomalie che ci fecero supporre di trovarsi di fronte ad un nuovo elemento.

Gli spettri di emissione, però, dei raggi X (serie L) non ci dettero nessun risultato positivo. Gli spettri Röntgen di assorbimento della serie K eseguiti in Arcetri dalla Prof.ssa Sig.na Brunetti, sul nostro materiale dettero invece la riga caratteristica dell'elemento 61.

Il materiale che noi avevamo a disposizione era però in così piccola quantità, che non ritenemmo scrupoloso pubblicare allora le nostre ricerche, e inviammo alla R. Accademia dei Lincei (nel giugno 1924), un plico suggellato contenente i nostri risultati e le fotografie dello spettro del quale si è parlato.

Riprendemmo le nostre ricerche sopra una quantità molto superiore di materiale. Il metodo di frazionamento fu però modificato per

([1]) Z. anorg. allgem. Chem., **122**, 195 (1922). ([2]) Z. phys. Chem., **106**, 440 (1923). ([3]) Z. anorg. allgem. Chem., (1924). ([4]) Questa Gazzetta, **54**, 617 (1924); 623 (1924); **55**, 1 (1925).

ovviare ad inconvenienti di indole pratica riguardanti la poca solubilità dei solfati doppi col tallio. Eseguimmo il frazionamento mediante la cristallizzazione dei cristalli misti dei nitrati doppi delle terre didimiche col tallio, coi nitrati delle terre con l'ammonio. Le frazioni di coda incristallizzabili furono poi trasformate in nitrati doppi col magnesio.

Dopo circa 3000 cristallizzazioni complessive, ottenemmo delle code ricche in samario, nelle quali si notavano maggiormente accentuate le anomalie degli spettri di assorbimento già osservate due anni prima.

Queste anomalie riguardavano la grossa banda di assorbimento nel giallo sino od oggi attribuita al neodimio. Per diluizione della soluzione questa banda si scinde in numerose righe, le quali nelle diverse frazioni di coda hanno fra di loro intensità relative molto diverse. In particolare, le frazioni più ricche di samario mostrano un ispessimento delle righe a maggior lunghezza d'onda. In modo più dettagliato, parleremo però di queste anomalie in una prossima nota.

Per chiarire in modo non discutibile la questione, era nostra intenzione eseguire una ricerca röntgenspettrografica sistematica sia cogli spettri di emissione della serie L, sia con gli spettri di assorbimento della serie K che due anni or sono ci avevano dato buoni risultati, e che, forse, possono più difficilmente trarre in errore.

Le nostre ricerche stavano per volgere alla fine, quando è comparso l'annunzio che i Sigg. Harris, Hopkins e Jntema ([5]) erano giunti mediante una ricerca contemporanea, a risultati paragonabili ed avevano identificato l'elemento 61 chiamandolo Illinio.

Appare evidente dai lavori dei chimici americani che nelle ordinarie condizioni di esperienza essi, come noi, non poterono osservare la linea L di raggi X. Noi non tentammo di realizzare delle condizioni di coercizione per il timore che si manifestasse qualche fenomeno accessorio il quale falsasse i nostri risultati. Per es., non si potrebbe escludere, con assoluta sicurezza, che il lantanio non sia presente nel materiale in una concentrazione dello stesso ordine di grandezza di quello dell'elemento 61.

Come abbiamo già accennato, in prossime note pubblicheremo i dettagli, sia del frazionamento che ci ha dato anche la possibilità di separare quantità assai ingenti di elementi puri, sia delle determinazioni spettroscopiche.

Firenze. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Giugno 1926.

([5]) J. Am. Chem. Soc., 48, 1585 (1926).

ODDO Bernardo. — Sintesi per mezzo dei magnesilpirroli. Serie II (Nota VII). Metilchetolftaleina e suoi isomeri.

Facendo seguito alle reazioni ottenute fra magnesilpirrolo e cloruro di ftalile che hanno permesso la preparazione delle due sostanze isomere, la pirrolftaleina e l'acido pirrilpirrolenico corrispondente ([1]), in una breve Nota ([2]), ho comunicato che a prodotti in parte analoghi si perviene per azione dello stesso cloruro d'acido sul magnesilmetilchetolo. Espongo ora estesamente questa reazione e descrivo in modo dettagliato le sostanze che da essa si ottengono.

La reazione del cloruro di ftalile sul magnesilmetilchetolo è troppo viva se il reattivo non si diluisce sufficientemente con etere anidro.

Impiegando gr. 1,2 di magnesio, gr. 5,5 di bromuro di etile e gr. 6,5 di α-metilindolo, si è prima raffreddata la soluzione eterea del magnesilderivato formatosi e poi si è aggiunto, a poco a poco, il cloruro di ftalile diluito col doppio volume di etere anidro. La reazione è pronta e la sostanza che ne risulta, mostra dapprima una colorazione cremisi, per passare poi a rosso-violetto intenso. Agitando vivamente, la colorazione diviene rosso-ciliegia, ed il prodotto finisce col raggrumarsi sul fondo del pallone in un magma spugnoso rosso-scuro. Dopo una notte di riposo si trattò con ghiaccio e si aggiunse bicarbonato sodico fino a togliere quasi completamente l'acidità. Si ebbe in tal modo una parte eterea, una acquosa ed un prodotto solido, rimasto fra i due strati liquidi, che è identico a quello che si ottiene per concentrazione dell'etere di cui è detto quì appresso. La parte acquosa cioè filtrata, venne esaurita con altro etere e da tutta la parte eterea filtrata si ottenne, per concentrazione, altro prodotto solido che venne mescolato alla prima porzione. Trattando allora il tutto con alcool, la maggior parte si scioglie e si hanno soluzioni intensamente colorate in rosso violaceo; da queste soluzioni per concentrazione spontanea si deposita un abbondante quantità di sostanza di colore rosso-viola. Rimane col trattamento con alcool indisciolta una piccola porzione di un altro prodotto bianco.

Da gr. 6,5 di α-metilindolo e dopo la prima purificazione, si ottenne gr. 5,89 di sostanza colorata in rosso-viola. E' solubilissima in alcool etilico, metilico e nell'acetone, un po' meno in etere acetico, poco in

([1]) *B. Oddo* e *F. Tognacchini*, Questa Gazzetta. 43, I, 265 (1923). ([2]) *B. Oddo*, Atti Acc. Lincei, I, 236 (1925).

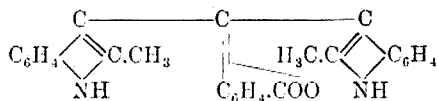
benzolo ed in etere etilico. Per bene purificarla è però necessario fare tutta un'accurata serie di cristallizzazioni, prima dall'alcool diluito, poi dall'etere acetico, previo ripetuto lavaggio con etere di petrolio per togliere tracce di α-metilindolo che ne abbassano molto il p. di fusione. Per ultimo si ha in microcristallini, colorati in rosso vivo, fondenti a 258° con decomposizione.

All'analisi corrisponde per la formula $C_{26}H_{20}O_2N_2$.

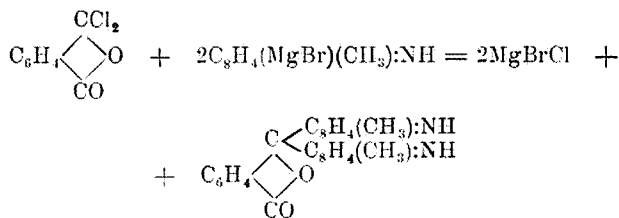
trov. %: C 79,41 ; H 5,32 ; N 7,29.

per $C_{26}H_{20}O_2N_2$ calc. : 79,55 ; 5,14 ; 7,14.

Ora tale formola corrisponde ad una molecola analoga a quella della pirrolftaleina e cioè al lattone dell'acido di–(α-metilindil) fenilcarbinolo-o-carbonico o di-(α-metilindil-ftalide; per analogia quindi si può indicare il nuovo prodotto col nome di *metilchetolftaleina* :

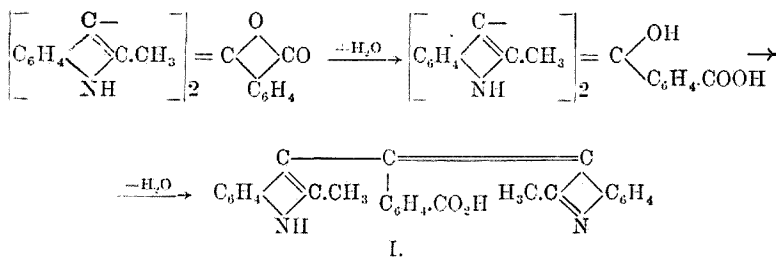
```
C————————C————————C
C6H4<  >C.CH3   |    H3C.C<  >C6H4
    NH         C6H4.COO      NH
```

formatosi in seguito alla reazione:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CCl_2\\ \\ CO\end{matrix}\right>O + 2C_8H_4(MgBr)(CH_3):NH = 2MgBrCl +$$

$$+ \quad C_6H_4\left<\begin{matrix}C\left<\begin{matrix}C_8H_4(CH_3):NH\\C_8H_4(CH_3):NH\end{matrix}\right.\\ \\ CO\end{matrix}\right>O$$

Merita tuttavia di essere rilevato che mentre la pirrolftaleina non è solubile negli idrati alcalini diluiti e freddi, e solo lentamente si scioglie a caldo nell' idrato sodico al 20 % per fornire l' isomero corrispondente, l'acido pirrilpirrolenico, la metilchetolftaleina invece si scioglie già a freddo, per quanto un po' stentatamente, negli idrati alcalini anche meno concentrati, colorando il liquido in rosso-viola, ed io sarei stato propenso ad attribuire ad essa la formola metilindolenica (I), analoga a quella dell'isomero della pirrolftaleina, se non avessi constatato che è appunto in seguito all'azione degli idrati alcalini che si passa all'acido isomero corrispondente :

$$\left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-\\ \\ NH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3\right]_2=C\left\langle\begin{matrix}O\\ \\ C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CO \xrightarrow{+H_2O} \left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-\\ \\ NH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3\right]_2=C\left\langle\begin{matrix}OH\\ \\ C_6H_4.COOH\end{matrix}\right. \rightarrow$$

$$\xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-\\ \\ NH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3 \quad \begin{matrix}-C=\\ |\\ C_6H_4.CO_2H\end{matrix} \quad H_3C.C\left\langle\begin{matrix}=C\\ \\ N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

I.

prodotto ben definito, e come si vedrà tosto, a p. di fusione nettamente diverso.

La metilchetolftaleina sciolta a caldo in acqua e poco alcool e trattata poi con nitrato d'argento e qualche goccia di ammoniaca, fornisce un precipitato a tinta oscura, che si discioglie per ulteriore aggiunta di ammoniaca.

Aggiungendo alle soluzioni acide, che sono colorate in rosso, così come quelle alcaline, un granellino di zinco, esse arrivano a decolorarsi; alle soluzioni incolore basta aggiungere qualche goccia di cloruro ferrico perchè si abbia il passaggio dal leucoderivato al prodotto colorato.

Azione dell'idrato potassico.

Gr. 2 di metilchetolftaleina vennero aggiunti di un po' di idrato potassico al 10 % e di alcool fino ad ottenere soluzione completa, poi si riscaldò a ricadere per mezz'ora. Si lasciò raffreddare, e siccome il liquido era rimasto limpido, si volle vedere, prima di acidificare, se vi fosse una parte estrattibile con etere. Avvenne, che aggiungendo etere, si determinò la precipitazione di una bellissima sostanza colorata in giallo-oro, costituita da sottili foglioline, dell'aspetto di seta, molto brillante. Si raccolse su filtro e si mise ad asciugare, dopo averla lavata ripetutamente con etere. Si ottenne così gr. 1,68 di prodotto (sostanza 1). Il liquido filtrato fu aggiunto di altro etere per poter separare meglio la parte alcoolica da quella acquosa. Concentrata per distillazione la porzione eterea-alcoolica, si ebbe un piccolo residuo che fu riconosciuto per metilchetolftaleina rimasta inalterata. Le acque madri alcaline liberate dall'alcool e dall'etere vennero, per ultimo, acidificate con acido solforico; si separò una debole quantità di sostanza colorata in rosso (Sostanza 2).

Sostanza 1. — E' il sale di potassio dell'acido α-metilindil-α-metilindoliden-fenilmetano-o carbonico (form. I), che mi permetto d' indicare col nome di *giallo di metilchetolo.* Tale dicitura mi sembra giustificata anzitutto dalla brillante colorazione, della quale si è fatto cenno, poi dalle notevoli proprietà dell'acido libero ed inoltre per riparare alla lunghezza del nome, mentre, d'altra parte, la letteratura è ricca di simili abbreviazioni.

trov. %: N 6,30.

per $C_{26}H_{19}O_2N_2K$ calc. : 6,51.

Riscaldato su lamina di platino fonde, brucia ed impartisce alla fiamma la colorazione del potassio. E' insolubile in benzolo, benzina, ligroina, toluolo; poco solubile in etere acetico, solubile in acqua ed alcool. Per aggiunta di soluzioni saline di alcuni metalli pesanti, si hanno cambiamenti di colorazione, dal giallo al rosso-viola. Con nitrato d'argento però si ottiene subito un precipitato rosso; con cloruro d'oro precipita dopo un po' di tempo; precipitazione si ottiene pure con solfato di rame, ma dopo molto tempo.

Sciolto il giallo di metilchetolo in acqua, si precipitò con nitrato d'argento. Il precipitato rosso-scuro, lavato ed asciugato è il corrispondente *sale di argento.*

trov. %: Ag 21,78.

per $C_{26}H_{19}O_2N_2Ag$ calc. : 21,61.

Sostanza 2. — E' l'acido di cui è detto sopra, cioè l'isomero, nella sua forma indoleninica, della metilchetolftaleina, del quale acido ne preparai una sufficiente quantità direttamente dal giallo di metilchetolo.

Si scioglie facilmente in alcool etilico e metilico, ed in cloroformio; difficilmente solubile in etere ed in benzolo.

Per purificarlo se ne fece prima una soluzione satura a caldo in alcool e si versò a poco a poco, filtrandola, su molto etere etilico. Si ebbe così un precipitato di un bel rosso vivo che venne raccolto su filtro e lavato con nuovo etere, poi si cristallizzò da alcool acquoso: cristalli rossi con riflessi metallici, disposti a rosetta fondenti a 212°.

trov. %: C 79,71; H 5,29.

per $C_{26}H_{20}O_2N_2$ calc. : 79,55; 5,14.

Si scioglie istantaneamente negli idrati alcalini diluiti e freddi. Le soluzioni se concentrate sono piuttosto rosse, se diluite gialle. Per acidificazione diventano rosse, con una sensibilità pari ai migliori indicatori. Volendo riferirsi alla scissione ionica come causa del cambiamento di tale colorazione, bisognerà ammettere che il suo anione è giallo, mentre la molecola non dissociata è rossa. Si comporterebbe cioè ana-

logamente al metilorange, il cui anione, come è noto, è colorato in giallo, mentre la molecola indissociata è rossa.

L'acido libero possiede poi proprietà tintoriali spiccatissime: la lana e la seta si tingono in rosso con riflessi violacei anche in soluzioni diluitissime (0,001 %); così pure il cotone, ma è necessario prima sottoporlo alla mordenzatura; le colorazioni sono poi stabili alla luce, all'azione dell'acqua, del vapore, come degli alcali liberi e degli acidi.

Vedremo nella nota successiva, riordinando i risultati di altre esperienze che in essa verranno descritte, che tale acido isomero della metilchetolftaleina è identico al prodotto descritto da C. Renz ([3]), sotto il nome di indoftalone, facendo seguito alla vecchia dicitura introdotta da Jacobsen e Reimer ([4]), e che stava ad indicare i composti che si formano per azione dell'anidride ftalica sulle chinoline e le piridine.

* * *

Nel trattamento del prodotto di reazione fra cloruro di ftalile e magnesilmetilchetolo con alcool, si è ricordato che rimane indisciolta una piccola porzione bianca: da gr. 6,5 di metilindolo se ne ottengono gr. 0,5 circa. Oltrechè nell'alcool è pochissimo solubile in benzolo, etere, ligroina, cloroformio, etere acetico. Per purificarlo si è trovato come metodo migliore di cristallizzarlo dall'acetone bollente: microcristalli bianchi con tendenza al giallo paglierino, a p. di fusione non netto: a 326° incominciano ad imbrunire ed a 333° subiscono una profonda decomposizione.

trov. %: C 79,33; H 5,23; N 7,32.

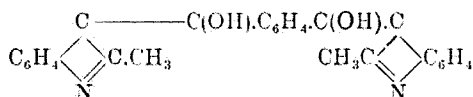
per $C_{26}H_{20}O_2N_2$ calc. : 79,55; 5,14; 7,14.

Si tratta quindi di un altro isomero della metilchetolftaleina, dalla quale si differenzia nettamente nel suo comportamento. Resiste così alla potassa alcoolica e rimane pressochè inalterato anche se sottoposto alla fusione con idrato potassico: gr. 0,5 di prodotto venne mescolato con gr. 30 di idrato potassico in polvere e poi riscaldato gradatamente ed agitando, fino a raggiungere la temperatura di 220°. Mantenendo questa temperatura per circa mezz'ora, la sostanza restò sempre galleggiante sulla massa fusa e non subì che un leggero ingiallimento. Dopo opportuno trattamento con acqua prima e con acido cloridrico dopo, si riebbe quasi quantitativamente il prodotto di partenza inalterato.

Tale resistenza pertanto autorizza a ritenere che il nuovo prodotto

([3]) Ber., 36, 1221 (1904). ([4]) Ber. 15, 2602 (1882).

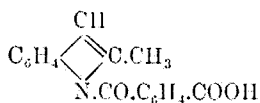
sia l'isomero della metilchetolftaleina a costituzione dichetonica, e più verosimilmente nella forma enolica:

$$\begin{array}{ccc} C & \text{———} C(OH).C_6H_4.C(OH).C & \\ C_6H_4\langle\diamond\rangle C.CH_3 & & CH_3C\langle\diamond\rangle C_6H_4 \\ N & & N \end{array}$$

formatosi per la contemporanea presenza, nel cloruro di ftalile usato, di cloruro simmetrico. Esso infatti, malgrado ripetuti tentativi in condizioni diverse, non ha fornito nè un'ossima, nè un fenilidrazone, comportamento questo che è comune, come ho mostrato altre volte, non solo ad altri chetoni indolici, ma anche a chetoni pirrolici.

Pavia. — Istituto chimico-farmaceutico della R. Università. Marzo 1926.

ODDO Bernardo e PEROTTI Luigi. — Sintesi per mezzo dei magnesilpirroli. Serie II (Nota VIII). Reazioni con l'anidride ftalica e costituzione dell'indoftalone.

Nel 1887, E. Fischer ([1]), trattando a caldo il metilchetolo con parti eguali di anidride ftalica, in presenza di cloruro di zinco, ottenne un prodotto $C_{17}H_{13}O_3N$ che ritenne un acido chetonico, e considerandolo analogo all'acetilmetilchetolo, del quale non era ancora nota l'esatta costituzione, gli assegnò la formola:

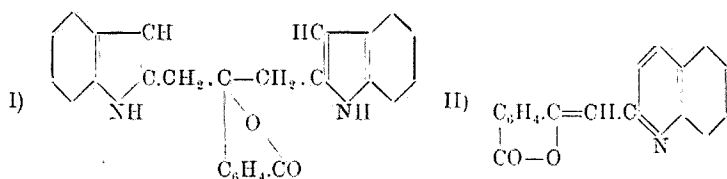
$$\begin{array}{c} CH \\ C_6H_4\langle\diamond\rangle C.CH_3 \\ N.CO.C_6H_4.COOH \end{array}$$

cioè di un composto sostituito all'idrogeno immidico del metilchetolo ([2]).

Più tardi C. Renz ([3]), riscaldando in tubo chiuso a 150° due molecole di metilchetolo con una molecola di anidride ftalica, ottenne lo stesso prodotto e, per quanto fossero allora già noti gli spostamenti che subiscono i radicali acidi quando si cerca d'introdurli nel nucleo pirrolico, non fa alcun accenno sulla esattezza o meno della predetta formola. Riscaldando poi i due componenti a bagno d'olio, constatò che verso

([1]) Ann. 242, 381 (1882). ([2]) In verità definire tale prodotto come un'acido chetonico, anche se fosse esatta la formula attribuitagli, ciò che non è (vedi avanti), non sembra proprio. Sarebbe piuttosto un acilderivato dell'azoto. ([3]) Ber., 37, 1221 (1903).

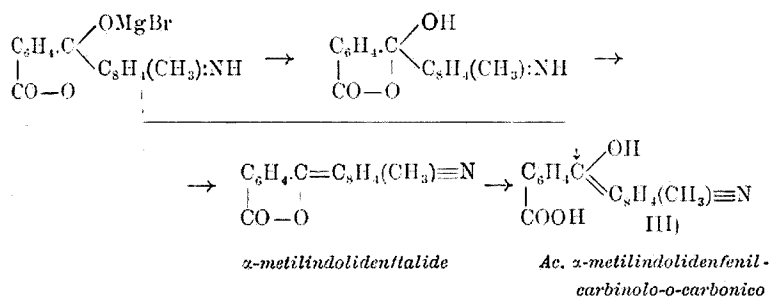
i 185° comincia ad aversi eliminazione di acqua e, riscaldando per più ore a 185-190°, riusciva a separare una molto piccola quantità di un altro prodotto della formola $C_{26}H_{20}O_2N_2$, il cui cloridrato fondeva a 265-266°. Contemporaneamente per condensazione del cloruro di ftalile con l'α-metilindolo otteneva una sostanza della stessa formola grezza $C_{26}H_{20}O_2N_2$ del prodotto precedente, il cui cloridrato fondeva a 271-273° e la base libera a 212°, senza poter stabilire se i due prodotti fossero isomeri. Seguendo tuttavia la nomenclatura allora vigente per prodotti analoghi di condensazione, egli li considera come aventi carattere di ftaloni; indica quest'ultima sostanza col nome di indoftalone, per cui, da tale riferimento, a questo dovrebbe corrispondere la costituzione I, essendo quella del chinoftalone, per es., espressa dalla formola II [4]:

I) (indolo)C.CH₂.C—CH₂.C(indolo), con CH e NH negli anelli; C—O—CO—C₆H₄

II) $C_6H_4.C{=}CH.C$(chinolina, N); $CO—O$

Ora in alcune nostre recenti note [5] essendosi potuto dimostrare, mediante i magnesilpirroli, assieme al meccanismo di reazione, la costituzione da assegnare a simili prodotti, ci è sorto il dubbio, anzitutto, che il supposto acido chetonico di E. Fischer, non fosse che l'acido α-metilindoliden-fenilcarbinolo-o-carbonico, che si sarebbe dovuto formare attraverso l'α-metilindolidenftalide nella reazione tra anidride ftalica e magnesilchetolo:

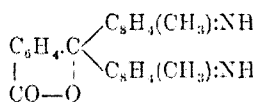
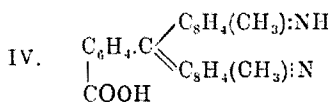
$$\begin{array}{l} C_6H_4.C{<}^{OMgBr}_{C_8H_4(CH_3):NH} \\ | \\ CO—O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4.C{<}^{OH}_{C_8H_4(CH_3):NH} \\ | \\ CO—O \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4.C{=}C_8H_4(CH_3){\equiv}N \\ | \\ CO—O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4C{<}^{OH}_{C_8H_4(CH_3){\equiv}N} \\ | \\ COOH \end{array} \quad III)$$

α-metilindolidenftalide *Ac. α-metilindolidenfenil-carbinolo-o-carbonico*

[4] *Jacobsen* e *Reimer*, Ber., **16**, 1882 (1883); *Eibner* e *Lange*, Ann. **315**, 303 (1901); *Eibner* e *Simon*, Ber., **35**, 2297 (1902); *Hermann von Huber*, Ber., **36** 1653 (1903).

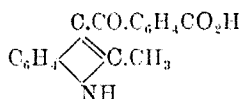
[5] *B. Oddo* e *F. Tognazzhini*, Questa Gazzetta, 53, I, 265 (1923); *B. Oddo*, Atti Acc. Lincei, Ser. 6, **1**, 236 (1925); *B. Oddo* e *Q. Mingoia*, Questa Gazzetta, 55, II, 235 (1925); *B. Oddo*, ibid., 242 (1925).

e che, d'altra parte, il cosidetto indoftalone non fosse che l'isomero, nella sua forma indoleninica, del nuovo prodotto- la metilchetolftaleina, descritto testè da uno di noi:

$$C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup C_8H_4(CH_3):NH \\ \diagdown C_8H_4(CH_3):NH\end{matrix} \quad (\text{CO—O}) \qquad \text{IV.} \quad \underset{\text{COOH}}{C_6H_4}.C\begin{matrix}\diagup C_8H_4(CH_3):NH \\ \diagdown\!\!\diagdown C_8H_4(CH_3):N\end{matrix}$$

lattoide — *indoleninica* (*indoftalone*)

E' quanto nel fatto abbiamo potuto verificare:

1. Facendo reagire una molecola d'anidride ftalica su una molecola di magnesilmetilchetolo, il prodotto di reazione che si ottiene è identico a quello di Fischer. Esso però, oltre a non fornire un derivato argentico all'azoto immidico (ciò che sarebbe pure d'accordo con la formola di Fischer), non dà reazioni di copulazione con i sali di diazonio e resiste all'azione degli idrati alcalini anche concentrati e caldi. L'attacco quindi del residuo ftalico non è all'azoto ma nel posto β del nucleo tetrolico, e siccome poi ogni tentativo di condensazione con l'idrossilammina e la fenilidrazina dà risultato negativo, all'acido in questione compete la formola carbinolica III, cioè analoga a quella dell'acido pirrolenfenilcarbinolo-o-carbonico, che pure si ottiene per azione della stessa anidride sul magnesilderivato del pirrolo ([6]), che non è altro che quella enolica del vero acido chetonico:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup C.CO.C_6H_4CO_2H \\ \| \\ \diagdown C.CH_3 \\ NH \end{matrix}$$

2. L'indoftalone preparato col metodo di C. Renz è identico all'isomero della metilchetolftaleina che si ottiene nella reazione del cloruro di ftalile sul magnesilmetilchetolo. Ammettendo però come vera la costituzione I, per esso dovrebbe pure essere possibile ottenere dei prodotti di copulazione con i sali di diazonio, e ciò non avviene, d'accordo con la costituzione indoleninica IV, da uno di noi assegnatagli.

Il fatto poi che l'indoftalone dà facilmente un cloridrato si addice pure meglio a quest'ultima formola, contenendo un azoto terziario.

Aggiungiamo per ultimo che quando si evaporano le soluzioni ammoniacali dell'acido pirrolencarbinolico, ovvero quando si sottopone l'a-

([6]) *B. Oddo* e *Q. Mingoia*, l. c.

cido libero a sublimazione, si passa alla pirroleuftalide; l'acido metilindolidenico corrispondente invece con gli stessi mezzi non si anidrizza, per cui rimane possibile che ad esso si giunga direttamente (come mostra lo schema precedente) dal magnesiaco, durante il trattamento con acqua solforica.

* * *

La reazione fra anidride ftalica e magnesilmetilchetolo si è fatta svolgere nelle stesse condizioni già descritte per il magnesilpirrolo, usando per una molecola di anidride una molecola di magnesiaco. Abbiamo pure voluto provare a raddoppiare la quantità di magnesilmetilchetolo, ma il prodotto di reazione rimane sempre lo stesso e si riottiene l'α-metilindolo che non ha preso parte alla reazione.

Dopo il solito trattamento con ghiaccio, ed acidificazione con acido solforico, si ebbe uno strato etereo, uno acquoso ed una parte solida rimasta indisciolta, che mostrò essere identica al prodotto che si ottiene in seguito per concentrazione sia della parte eterea iniziale, che dello estratto etereo ottenuto dalle acque madri ed è l'acido α-metilindolidenfenilcarbinolo-o-carbonico. Per averlo puro si è cristallizzato più volte da alcool diluito; si ha allora in piccoli cristalli di un bianco roseo, lucenti, fondenti a 198-199°.

trov. %: C 73,24; H 4,92; N 5,19.

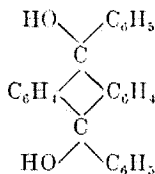
per $C_{17}H_{13}O_3N$ calc. : 73,10; 4,70; 5,01.

La sua soluzione ammoniacale evaporata a bagno maria fino a formazione di pellicola e poi messa in essicatore nel vuoto fornisce bei cristalli aghiformi, disposti a piumino. Sciolti in acqua forniscono precipitati rispettivamente con nitrato d'argento (bianco), con acetato di piombo (bianco), con cloruro ferrico (ocra chiaro) e con solfato di rame (verde chiaro).

Pavia. — Istituto chimico-farmaceutico della R. Università. Marzo 1926.

MINGOIA Quintino. — **Sintesi pirroliche ed indoliche con nuclei antracenici.**

È noto che un certo numero di coloranti, e fra questi il prodotto conosciuto col nome di verde ftalico, vennero definiti da Haller e Guyot [1] come derivati del difenilantranolo:

$$\begin{array}{c} HO\diagdown\ \diagup C_6H_5 \\ C \\ C_6H_4\langle\ \rangle C_6H_4 \\ C \\ HO\diagup\ \diagdown C_6H_5 \end{array}$$

prodotto di notevole interesse per la sua facile reattività che ricorda quella del trifenilcarbinolo. Così, oltre a condensarsi con la dimetilanilina ed i suoi omologhi, per semplice ebollizione dei componenti in soluzione acetica, per fornire derivati γ-tri e γ-tetrasostituiti [2], si eterifica anche con grande facilità; ossida i leucoderivati in coloranti, mette in libertà lo iodio dall'ioduro di potassio, ed in sua presenza, l'acido cloridrico si comporta come un vero agente di clorurazione, per cui riesce possibile passare dal difenilantranolo al difenilantracene monoclorurato.

Mi è sembrato pertanto che valesse conto di tentare la preparazione di prodotti i quali, al posto del radicale fenilico, contenessero quello del pirrolo e dell'indolo, sostanze finora del tutto sconosciute e che avrebbero potuto servire di base per la preparazione di altri prodotti di condensazione fra due nuclei tanto importanti anche nel campo delle sostanze coloranti; l'antracene da una parte ed il pirrolo o l'indolo dall'altra.

Per raggiungere lo scopo, ho rivolto la mia attenzione ai magnesilpirroli ed ai magnesilindoli ottenuti da B. Oddo [3], che così felici risultati hanno offerto nelle più svariate sintesi, ed ho pensato di fare agire su di essi l'antrachinone, in modo da potere trasformare, con

(1) Revue generale des mat. color., **7**, 2 (1903); Bull. Soc. Chim., **31**, 795 (1904).
(2) *Haller*, Les récentes progrès de la Chimie, Conf. de M. Guyot, 192 (1906).
(3) Atti Acc. Lincei, Serie 5, **14**, 509 (1924).

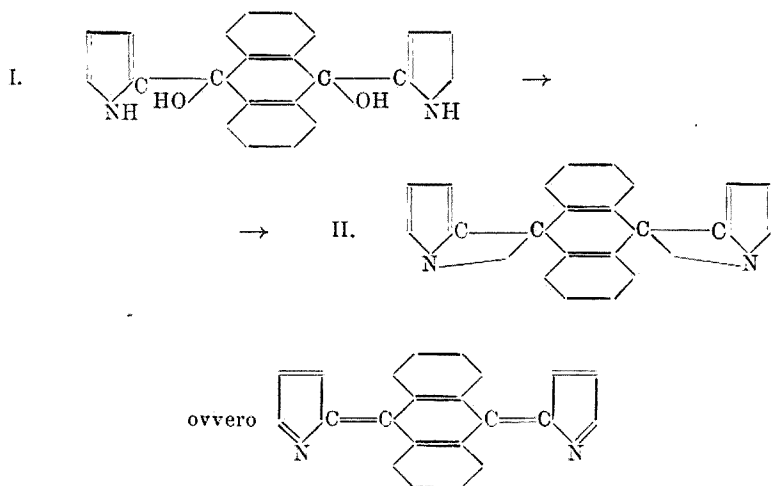
l'ormai noto meccanismo di reazione, i due gruppi carbonilici dell'antrachinone in gruppi carbinolici.

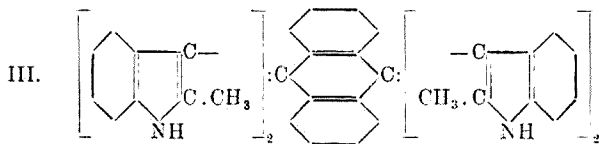
Le esperienze non hanno corrisposto esattamente alle previsioni, ma hanno messo in luce dei punti degni di rilievo che possono essere intesi come caratteri peculiari dell'anello pirrolico e di quello indolico.

Facendo agire il magnesilpirrolo sull'antrachinone si forma effettivamente un composto simmetrico e biossidrilato, e cioè il dipirrilantranolo o idruro di dipirrildiossiantracene I; ma questo, subito dopo, elimina acqua mediante gli ossidrili carbinolici e gli idrogeni immidici e si passa ad un composto pirrolenico, sostituito in γ il dipirrolen-di-idruroantracene II:

I. C — C(HO) ... C(OH) — C, NH, NH →

→ II. C — C ... C — C, N, N

ovvero C=C ... C=C, N, N

Nelle stesse condizioni poi il magnesilmetilchetolo conduce ad un derivato γ-tetrasostituito, il 9.10 tetra α-metilindil-diidruroantracene:

III. $[C_6H_4 \cdot C(—) \cdot C.CH_3 \cdot NH]_2 : C \ldots C : [—C \cdot CH_3.C \cdot NH \cdot C_6H_4]_2$

con un meccanismo di reazione che è paragonabile a quello della formazione di rosoindoli, prodotti, questi ultimi, che in buon numero ho

già ottenuto per azione di aldeidi diverse sui magnesilindoli e che descriverò prossimamente.

Aggiungo, per ultimo, che a conferma della costituzione II stanno i seguenti fatti:

1) il prodotto non fornisce nè acetilderivati, nè benzoilderivati;

2) non dà derivati argentici;

3) non mostra la reattività caratteristica, sopra ricordata, dei composti ossidrilati; e come conferma della costituzione III sta il fatto che la sostanza non dà eteri, non fornisce colorazione se trattata con acido solforico concentrato (ciò che avviene con analoghi composti ossidrilati); dà invece facilmente un derivato argentico, corrispondentemente agli idrogeni immidici che essa contiene.

PARTE SPERIMENTALE.

9.10 Dipirrolendiidruroantracene (formola II).

Si prepara anzitutto la soluzione eterea del magnesilpirrolo secondo il metodo B. Oddo ([1]), impiegando gr. 11 di bromuro di etile, gr. 2,4 di magnesio e gr. 6,7 di pirrolo. Dopo avere lasciato raffreddare in corrente d' idrogeno, si aggiungono direttamente nel pallone di reazione gr. 10,4 di antrachinone; i due composti reagiscono già a freddo, senza apprezzabile sviluppo di calore, e la soluzione si colora in bruno. Si riscalda a b. m. per circa diciotto ore e, dopo raffreddamento, si tratta con ghiaccio e poi con acido solforico diluito sino a neutralizzazione; la parte solida si discioglie completamente e il liquido assume una colorazione rosso-scura. Si separa lo strato etereo dall'acquoso e si esaurisce questo con altro etere. Concentrando la parte eterea si ottiene un residuo rosso-scuro, che purificato dal benzolo, si presenta come polvere microcristallina, scura, a punto di fusione 160°.

		C	H	N
	trov. °/₀ :	86,16;	4,82;	9,31.
per $C_{22}H_{14}N_2$	calc. :	86,34;	4,60;	9,15.

La sostanza è pure solubile in alcool metilico, alcool etilico, acetone; discretamente solubile in acido acetico, quasi insolubile in ligroina ed etere di petrolio.

Gr. 0,5 di prodotto, messo a bollire per quattro ore con un eccesso di anidride acetica, in presenza di acetato sodico fuso, rimane inalte-

([1]) Questa Gazzetta, 39, 654 (1909).

rato; anche per trattamento di gr. 1 di sostanza, in soluzione piridica, con gr. 1,23 di cloruro di benzoile, si riottiene il prodotto di partenza.

Non è colorante, non contenendo nella sua molecola alcun ossidrile auxocromo; solo se trattato, in piccola quantità, con acido solforico concentrato, dà una fugace colorazione verde, che vira subito al bruno. Esito negativo hanno dato invece tutte le altre reazioni, accennate nella parte generale, dirette a stabilire la presenza di gruppi —OH (eterificazione con alcool e acido cloridrico, riduzione in soluzione acetica con acido cloridrico gassoso, ecc.); anche aggiungendo a soluzioni idroalcooliche di dipirrolendiidruroantracene nitrato d'argento e ammoniaca non si ha precipitato alcuno.

9.10 Tetraαmetilindildiidruroantracene (formola III).

Data la poca solubilità in etere dell'antrachinone, questo (gr. 5,2), venne disciolto in benzolo anidro e la soluzione aggiunta dall'imbuto a rubinetto a quella eterea del magnesilmetilchetolo (ottenuto da gr. 11 di bromuro di etile, gr. 2,4 di magnesio e gr. 13 diαmetilindolo). In seno al liquido, che si colora prima in bruno e poi in verde, si produce un torbido, anch'esso verde che si deposita a poco a poco sul fondo del pallone. Si completa la reazione, riscaldando a b. m. per 24 ore; dopo raffreddamento, si decompone con ghiaccio e si neutralizza con acido solforico diluito. La parte solida si discioglie completamente e la soluzione si colora in rosso-aranciato; si separa l'estratto etereo dall'aquoso e si esaurisce con altro etere.

Per concentrazione dell'estratto etereo si ottiene un residuo rosso-scuro, solubile completamente a caldo in benzolo, dal quale però cristallizza difficilmente; riesce quindi più opportuno precipitare il prodotto di reazione dalla soluzione eterea concentrata mediante aggiunta di etere di petrolio, benzina o ligroina. Si separa in tal modo una polvere cristallina che, pur mantenendo sempre lo stesso punto di fusione 148°, si presenta colorata in rosso-viola, se precipitata con etere di petrolio; rosso-pallido, se con benzina; rosso-mattone se con ligroina.

trov. %: N 8,62.

per $C_{50}H_{40}N_4$ calc. : 8,45.

Trattata in soluzione idroalcoolica, con poche gocce di soluzione di nitrato d'argento e una goccia di ammoniaca, fornisce, come si è ricordato, un precipitato bruno, che è il derivato all'idrogeno immidico, solubile in ammoniaca; con i comuni metodi tuttavia non è stato possibile ottenerne l'acetil— e il benzoilderivato.

Come si è pure accennato, il nuovo prodotto non si eterifica, nè dà con acido solforico concentrato colorazione, ciò che corrisponde alla formola assegnatagli.

Queste esperienze verranno continuate, sia facendo uso di altri indoli, che di altri chinoni, come pure di ossiantrachinoni.

Pavia. — Istituto chimico-farmaceutico della R. Università. Marzo 1926.

CANNERI G. — Sui borati e fosfati delle terre rare.

La ricerca sistematica di metodi analitici atti a stabilire la presenza dei singoli elementi negli ossidi grezzi delle terre rare, condusse all'esame della colorazione che questi ossidi impartiscono alle perle al borace e al sal di fosforo.

Prima che fossero noti i metodi fisici, che offrono a questo riguardo una sensibilità ed una precisione assoluta, questo mezzo analitico sembrò degno di considerazione, tanto da richiamare l'attenzione dei chimici più valorosi del tempo. Klaproth, Berzelius, Marignac, Cleve, Florence, hanno esaminato le colorazioni delle diverse perle contenenti gli ossidi delle terre rare e in modo particolare il fenomeno, comune a quasi tutti gli elementi di questo gruppo, di dar luogo ad aggregati cristallini ritenuti caratteristici per ciascun elemento o gruppo di elementi. Così il cerio si può distinguere dal La e Nd e Pr oltre che dal colore della perla, per il fatto che, in particolari condizioni, forma aggregati cristallini talvolta tetragonali o esagonali disposti in forma di stella. Gli altri tre non dànno queste forme.

Il neodimio poi si riconosce bene dagli altri per il colore violaceo caratteristico della perla che ricorda quella del manganese.

Le terre ittriche formano sia col borace che col sal di fosforo delle perle incolore. Si ottengono forme cristalline caratteristiche delle terre ittriche quando si aggiunga alla perla al borato sodico potassico dell'ossido di piombo che ne abbassa il punto di fusione.

Perseguendo lo scopo eminentemente analitico, gli Autori non si preoccuparono di indagare delle reazioni che accompagnano questi fenomeni e che si compiono tra i costituenti della perla e gli ossidi delle terre.

Wallroth [1] solo, forse per consiglio di Cleve, studiò sistematicamente l'azione dei diversi ossidi metallici sopra le perle al sal di fosforo.

L'Autore scioglieva l'ossido metallico nel sal di fosforo fuso al rosso-bianco in crogiolo di platino; manteneva per qualche tempo la massa al color rosso scuro e dopo raffreddamento, liscivando con acqua o con acido cloridrico diluito, otteneva un residuo cristallino.

I metalli del gruppo delle terre formano, secondo l'Autore, dei pirofosfati sodici della formula generale:

$$Me^{\cdots}NaP_2O_7 \quad \text{dove} \quad Me \quad Ce\text{-}La\text{-}Er\text{-}Ib\text{-}Y.$$

Il didimio forma invece l'ortofosfato normale $DiPO_4$. insòlubile in tutti gli acidi.

Quanto ai composti che prendono origine nella perla al sal borace, la letteratura non riferisce che alcune notizie frammentarie ed incerte. Nordenskiöld [2] avrebbe ottenuto dei composti molto ricchi di terre del tipo: $2Terra_2O_3.B_2O_3$ fondendo borace ed ossido di lantanio o di didimio.

Sembra inoltre possibile ottenere il borato normale delle terre per fusione dell'ossido con l'anidride borica.

Mi è parso perciò non privo di qualche interesse prendere in esame le reazioni tra gli ossidi delle terre rare e i costituenti delle perle allo scopo di determinare quali composti possono prendere origine, variando opportunamente le condizioni di concentrazione dei miscugli. Un esame più razionale, possibilmente completo, del problema mi è parso anche necessario oggi che il gruppo degli elementi delle terre rare, a distanza d'alcune diecine d'anni, è stato oggetto di laboriosi accurati processi di frazionamento, che permettono di ottenere i singoli elementi ad un grado molto elevato di purezza. Non è infatti improbabile che i dati frammentari ed incerti, talvolta poco verosimili, riportati dalla letteratura, attribuiti ad elementi veri e propri, non siano altro che il risultato di esperienze eseguite su miscele brute di ignota composizione.

È per questa ragione che la presente ricerca si limita all'impiego di quegli elementi del gruppo che offrivano la garanzia di un grado sufficiente di purezza, controllato mediante ripetute determinazioni di peso atomico e accurato controllo spettroscopico.

I risultati ottenuti permettono di trarre le conclusioni seguenti.

(1) Bull. Soc. Ch. de France, 39, I, 316 (1883). (2) *Gmelin Kraut*, Hand. d. Anorg. Ch., 2, I, IV Ed., 534, 548, 563.

I composti che prendono origine nella perla al sal bosace per aggiunta di ossidi delle terre rare, sono differenti a seconda del grado di concentrazione dell'ossido rispetto all'anidride borica contenuta nella massa vetrosa.

In armonia con quanto si rileva dai diagrammi di fusione dei sistemi ossidi metallici anidride borica ([3]) di elementi che con quelli delle terre hanno notevole analogia, quali i metalli alcalino terrosi, gli ossidi delle terre rare si combinano in differenti proporzioni con l'anidride borica a seconda delle relative concentrazioni.

I composti stabili anche a temperatura ordinaria sono insolubili in acqua e negli acidi diluiti e perciò facilmente estraibili dalla massa.

Per concentrazioni molto elevate dell'anidride borica di fronte a quella dell'ossido, si formano aggregati cristallini tabulari che corrispondono alla formula generale: $Me_2B_6O_{12} = Me_2O_3.3B_2O_3$ dove Me rappresenta la terra trivalente.

In queste condizioni una molecola d'ossido s'addiziona con tre di anidride borica per dare i metaborati metallici:

Composti della formula $Me_2B_6O_{12} = Me_2O_3.3B_2O_3$.

	trov. %:	Ce_2O_3	61.3.
per $Ce_2B_6O_{12}$ cristalli tabulari bianchi	calc. :		61,07.
	trov. %:	La_2O_3	61,1.
per $La_2B_6O_{12}$ cristalli tabulari bianchi	calc. :		60,89.
	trov. %:	Nd_2O_3	61,91.
per $Nd_2B_6O_{12}$ cristalli tabulari rosa carnicin.	calc. :		61,65.
	trov. %:	Pr_2O_3	61,32.
per $Pr_2B_6O_{12}$ cristalli tabulari verde chiaro	calc. :		61,05.
	trov. %:	Y_2O_3	52,26.
per $Y_2B_6O_{12}$ cristalli tabulari bianchi	calc. :		51.84.

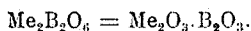
Aggiungendo alla massa fusa dalla quale provengono i sali precedenti, i metaborati, altro ossido metallico senza però raggiungere la saturazione, si formano aggregati microcristallini trasparenti, di composizione corrispondente alla formula generale:

$$Me_2B_4O_9 = Me_2O_3.2B_2O_3.$$

([3]) Z. Anorg. Ch., 40, 337 (1904).

Composti della formula $Me_2B_4O_9 = M_2O_3. = 2B_2O_3$.

per $Ce_2B_4O_9$ polv. cristallina bianca	trov. %: Ce_2O_3	70,48.
	calc. :	70,18.
per $La_2B_4O_9$ polv. cristallina bianca	trov. %: La_2O_3	70,3.
	calc. :	70,02.
per $Nd_2B_4O_9$ polv. cristallina rosa carnicino	trov. %: Nd_2O_3	70,91.
	calc. :	70,60.
per $Pr_2B_4O_9$ polv. cristallina verde chiaro	trov. %: Pr_2O_3	70,42.
	calc. :	70,26.
per $Y_2B_4O_9$ polv. cristallina bianca	trov. %: Y_2O_3	62,02.
	calc. :	61,76.

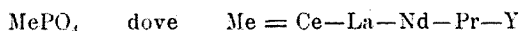
Quando infine si aggiunge alla massa fusa tanta terra da arrivare al limite di saturazione, il vetro risultante diventa opaco per la separazione di una polvere microcristallina che resta indietro quando la massa viene liscivata con acqua od acidi diluiti. Questa polvere finissima pesante, non si scioglie che negli acidi concentrati. Essa costituisce il borato normale delle terre dalla formula generale:

$$Me_2B_2O_6 = Me_2O_3.B_2O_3.$$

Composti della formula $Me_2B_2O_6 = Me_2O_3.B_2O_3$.

per $Ce_2B_2O_6$ polv. microcristallina bianca	trov. %: Ce_2O_3	82,6.
	calc. :	82,48.
per $La_2B_2O_6$ polv. microcristallina bianca	trov. %: La_2O_3	82,21.
	calc. :	82,37.
per $Nd_2B_2O_6$ polv. microcristall. rosa violaceo	trov. %: Nd_2O_3	83,12.
	calc. :	82,83.
per $Pr_2B_2O_6$ polv. microcristallina verde	trov. %: Pr_2O_3	82,43.
	calc. :	82,53.
per $Y_2B_2O_6$ polv. microcristallina bianca	trov. %: Y_2O_3	76,0.
	calc. :	76,36.

A seconda cioè delle concentrazioni relative della terra e della anidride borica nella massa fusa, l'ossido metallico si combina con 1, 2, 3, molecole di anidride borica.

La reazione fra gli ossidi delle terre rare e il metafosfato sodico ottenuto per arroventamento del sal di fosforo, nelle numerose esperienze fatte portando a fusione miscugli a concentrazione variabile di ossido e metafosfato, senza mai raggiungere la saturazione di quello in questo, sembra aver luogo in un tipo unico che porta alla formazione dei fosfati orto della formula generale:

$$MePO_4 \quad \text{dove} \quad Me = Ce—La—Nd—Pr—Y$$

Composti dell'acido fosforico con gli ossidi delle terre.

	trov. %:	Ce_2O_3	69.56;	P_2O_5	30,31.
per $CePO_4$ polv. microcrist. bianca	calc. :		69,81;		30,19.
	trov. %:	La_2O_3	69.74;		30,42.
per $LaPO_4$ polv. microcrist. bianca	calc. :		69,66;		30,34.
	trov. %:	Nd_2O_3	69.91;		20,9.
per $NdPO_4$ polv. microcrist. rosso-viol.	calc. :		70,32;		29.68.
	trov. %:	Pr_2O_3	70,12;		30,32.
per $PrPO_4$ polv. microcrist. verde	calc. :		69,89;		30,11.
	trov. %:	Y_2O_3	61,6;		38,56.
per YPO_4 polv, microcrist. bianca	calc. :		61,33;		38,67.

La polvere microcristallina che resta indietro per lisciviazione con acqua della massa fusa, dopo raffreddamento, insolubile negli acidi diluiti e concentrati, viene disgregata solo per mezzo dell'acido solforico concentrato, per ripetuta evaporazione fino a secchezza.

I sali da me preparati non contenevano la benchè minima traccia di sodio, ciò che esclude, almeno nelle condizioni da me esperimentate, la formazioue di composti di addizione col metallo alcalino contenuto nella massa fusa.

Firenze. — Laboratorio di chimica inorganica e chimica fisica della R. Università.

Febbraio 1926.

PIERONI Antonio e VEREMEENCO Pietro [1]. — **Prodotti di ossidazione di vari composti pirrolici.**

La chimica delle melanine fu definita la chimica delle rinuncie [2], ed infatti lo studio fatto direttamente su di esse non condusse mai ad un risultato concreto; ma se si ammette la teoria di Angeli per la quale le melanine provengono prevalentemente dalla ossidazione e condensazione di nuclei pirrolici (teoria che come afferma Rondoni [3] è l'unica che abbia fatti biologici sperimentali sicuri, sebbene ancora non del tutto chiariti, al suo attivo) è naturale supporre che a qualche risultato si potrà giungere se la soluzione del problema sulla natura e costituzione delle melanine verrà tentata per via indiretta approfondendo cioè lo studio sul nero di pirrolo, sui prodotti di ossidazione di esso e dei pirroli più o meno semplici.

In ricerche precedenti fatte, allo stesso scopo, misi in evidenza la analogia tra il nero di anilina e il nero di pirrolo, riuscii a dimostrare la facile e rapida formazione di questo per legame diretto dei nuclei pirrolici contenenti ossigeno, cosicchè riesce facile ora, supporre una probabile formola di costituzione del nero di pirrolo. Le ricerche che sono argomento di questa nota si riferiscono invece ai prodotti di ossidazione ottenuti appunto da pirroli più o meno semplici ed hanno per le ragioni esposte, anche un'alto interesse biochimico.

Per il riconoscimento dei pirroli che si formano nei processi d'ossidazione studiati mi sono valso della mia reazione [4] fra pirrolo ed arilazossicarbonammide, applicata recentemente anche da Saccardi [5] per studiare la natura del cromogeno cutaneo generatore di melanina, ed estesi quella che trovarono Khotinsky e Patzervitch [6] tra trifenilcarbinolo e pirrolo, che fu applicata già da G. Plancher e da H. Fischer.

Nel corso di queste ricerche preparai alcuni derivati pirrolici non ancora noti che sono descritti nella parte sperimentale e precisamente: l'N isoamil-αdimetilpirrolo, l'acido dicarbonico corrispondente, l'etere relativo, il suo prodotto di condensazione con il trifenil-carbinolo, il metiiindiltrifenilmetano, ed infine l' N dimetildipirrile; di questi ed inoltre dell'$\alpha\beta'$ e $\alpha\alpha'$ dimetilpirrolo, dei loro derivati carbossilici, dell'$\alpha\alpha'$ difenil-

[1] Collaboratore per la parte sperimentale. [2] Questa Gazzetta, 50, I, 128 (1920). [3] *Rondoni*, Biochimica, pagg. 256-258 (1925). [4] Azossiammidi e pirroli. Rend. Accad. Lincei (1921). [5] Rend. Accad. Lincei (1926). [6] Ber., 42, 3104 (1909).

pirrolo e del tetrafenipirrolo, del pirriltrifenilmetano studiai i prodotti di ossidazione che si ottengono trattando rispettivamente con acido peracetico i nominati pirroli.

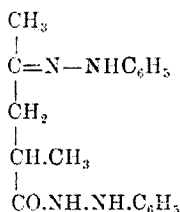
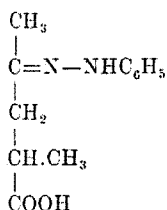
Purtroppo in queste prove non si ha mai la formazione di un solo composto, ma si ottengono di solito dei miscugli sciropposi che invece di cristallizzare si solidificano dando delle masse di aspetto vetroso; l'anello pirrolico per un fenomeno di peridrolisi si rompe nel maggior numero dei casi e dà luogo alla formazione di chetoacidi o di derivati di essi.

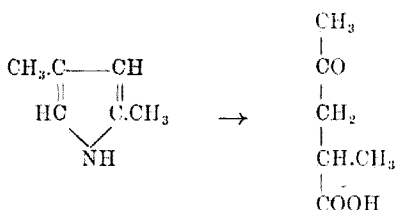
Plancher e Cattadori studiarono l'ossidazione del pirrolo e dell'$\alpha\beta'$ dimetilpirrolo facendo uso della miscela di Beckamann ed ottennero rispettivamente la maleinimmide e la citraconimmide. Zanetti operava la rottura dell'anello pirrolico trattando i pirroli con idrossilammina e dalle corrispondenti ossime, facilmente ricoscibili, per saponificazione otteneva dei chetoacidi; dal pirolo ebbe dell'acido succinico, dall'$\alpha\beta'$ dimetilpirrolo dell'acido metil-levulinico. Angeli, per ossidazione del pirrolo con acido peracetico, ottenne il nero di pirrolo, quindi malein-immide.

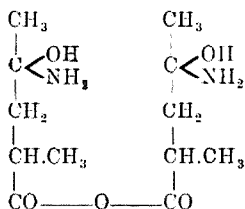
Iniziai le mie ricerche ossidando l'$\alpha\beta'$ dimetilpirrolo con acido peracetico in varie condizioni. Per ossidazione intensa, o prolungata, si arriva ad un prodotto sciropposo che non si riesce a far cristallizzare, invece non insistendo troppo nell'ossidazione si arriva ad un prodotto che, sciropposo in un primo tempo, va seminandosi poco a poco di cristalli. Il prodotto cristalino separato e purificato dal benzolo, nel quale finisce per diventare insolubile, fonde a 171° con decomposizione; varie ricerche sopra la sua composizione hanno dimostrato che non è un ammino, nè un ossiacido perchè non si lascia benzoilare, contiene invece un acetile che fu riconosciuto con la reazione del jodoformio. Dall'analisi risulta corrispondere alla formola $C_{12}H_{20}O_5N_2$.

In soluzione acida il prodotto non dà le reazioni ordinarie dei chetoni, non reagisce con fenilidrazina. Il prodotto contiene ammoniaca in forma labile ed essa si libera per trattamento con alcali e perfino con bicarbonato sodico.

Per idrolisi, come il prodotto cristallino, così anche quello sciropposo che lo accompagna e che nell'ossidazione intensa si forma esclusivamente, liberano molta ammoniaca e dànno l'acido metillevulinico, che venne identificato mediante il suo comportamento di fronte alla fenilidrazina, per cui si originano due prodotti che separati e purificati fondano rispettivamente a 133° e 182°; ad essi si devono attribuire le formole:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.CH_3 \\ | \\ CO.NH.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Questi risultati dimostrano che per ossidazione profonda del dimetilpirrolo si formano i derivati dall'ac. α-metillevulinico, i quali per idrolisi liberano l'acido:

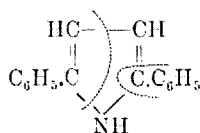
$$\begin{array}{c} CH_3.C \text{———} CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC \quad\; C.CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

e il prodotto cristallino con grande probabilità deve avere la formola seguente:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{<}^{OH}_{NH_2} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.CH_3 \\ | \\ CO \text{———} \end{array} O \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{<}^{OH}_{NH_2} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.CH_3 \\ | \\ \text{———} CO \end{array}$$

e per i dati analitici e per le sue proprietà. Va notato che nella prima fase dell'ossidazione si osserva la formazione di prodotti di color bruno-rossastro, ma non la separazione di sostanze nere, come fa invece nelle stesse condizioni il pirrolo non sostituito.

Anche nell'ossidazione dell'$\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo si formano da prima prodotti scurissimi che a poco a poco si scolorano quasi completamente in presenza di peridrolo, ma eliminando questo e riprendendo con acqua, o con acido acetico, si torna ai prodotti scuri; ciò che dimostra come i nuclei pirrolici non si spezzino completamente, neanche dopo un'ossidazione abbastanza profonda, o possano facilmente riformarsi. Nel caso

invece dell'$\alpha\alpha'$-difenilpirrolo in principio si ha la solita formazione di prodotti scuri, ma di un tono più rosso; per ossidazione più profonda, questi diventano chiari e anche dopo la completa eliminazione del peridrolo non si rigenerano più i prodotti iniziali bruni.

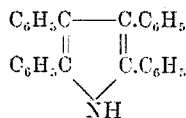
Ho potuto identificare fra i vari prodotti di peridrolisi: l'acetofenone; inoltre ho separato un prodotto cristallino costituito per la maggior parte da ac. benzoico. L'ac. benzoico però venne isolato dopo numerose ricristallizzazioni dall'acqua e quindi dall'etere di petrolio; insieme ad acido benzoico vi erano anche altri prodotti che con potassa svolgevano ammoniaca, ed inoltre vi era un abbondante sostanza gialla-bruna di aspetto resinoso. Ad ogni modo è certo che avviene uno spezzamento del nucleo principalmente secondo lo schema:

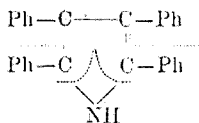
$$
\begin{array}{ccc}
HC- & & -CH \\
\| & & \| \\
C_6H_5.C & & C.C_6H_5 \\
& NH &
\end{array}
$$

L'ossidazione del N-fenil-α-α'-dimetilpirrolo, analogamente a quello dell'α-α'-dimetilpirrolo, non condusse alla formazione di nessun prodotto cristallino separabile; per ossidazione profonda si ebbe un prodotto vetroso giallo, di debole odore di nitrobenzolo; invece per ossidazione blanda a freddo si ha prima un imbrunimento intenso e dopo la formazione di un precipitato amorfo, di color bruno-chiaro.

L'ossidazione del N-isoamil-α-α' dimetilpirrolo, che differisce dal pirrolo precedente per il suo aggruppamento N-amilico invece di N-fenilico, ha dato un prodotto vetroso impregnato da scarsissimi cristalli che non furono identificabili; aveva odore amilico ed anche valerianico. Nei primi stadi dell'ossidazione si ebbe un imbrunimento, ma di un tono un po' diverso da quello del pirrolo N-fenil sostituito e precisamente un po' meno bruno e più rossastro.

Così risulta che la formazione di prodotti bruni da derivati pirrolici per ossidazione avviene anche se il gruppo NH non è libero Nel caso del N-fenil-α-α'-dimetilpirrolo l'imbrunimento non è dovuto alla formazione dei neri di anilina, che avrebbero potuto derivare dall'aggruppamento $C_6H_5N=$, dato l'analogo comportamento nell'ossidazione del N-isoamil-dimetilpirrolo. Però non è escluso che nel processo di ossidazione si elimini il radicale legato all'azoto e quindi si ritorni al pirrolo non sostituito. Questa possibilità viene confermata per es. nell'ossidazione del N isoamil-$\alpha\alpha'$ dimetilpirrolo che dà prodotti di odore di acido valerianico.

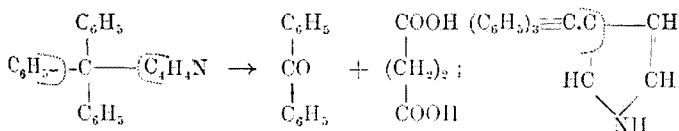
In seguito studiai l' influenza dei sostituenti sulla formazione dei prodotti bruni e posi ad ossidare il tetrafenilpirrolo sostituito in $\alpha\alpha'$ e $\beta\beta'$, ma non in posizione N.:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C & \text{——} & C.C_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5C & & C.C_6H_5 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & NH & \end{array}$$

Non si ebbe nessun imbrunimento, ma soltanto una colorazione gialla, ed il prodotto di ossidazione finale era sciropposo impregnato da molto acido benzoico. Il prodotto sciropposo in parte precipitava con fenilidrazina dando un prodotto che fondeva come l'osazone del benzile (Ph-CO-CO-Ph). La rottura del nucleo risulterebbe dunque la seguente:

$$\begin{array}{ccc} Ph-C & \text{——} & C-Ph \\ \| & & \| \\ Ph-C & & C-Ph \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & NH & \end{array}$$

Nell'ossidazione del trifenilpirrilmetano ho identificato fra i prodotti di reazione una grande quantità di benzofenone, caratterizzato dalle sue proprietà e specialmente dal suo fenilidrazone. Inoltre si è potuto separare un prodotto cristallino che risultò un miscuglio di due sostanze, entrambe poco solubili nei solventi comuni: fondenti l'una a 270° e l'altra a 290°.

Il prodotto a p. di f. 290° corrisponde per le sue proprietà all'acido trifenilacetico. Oltre a questi prodotti cristallini, in quantità troppo piccola per potere essere studiati ulteriormente, e al benzofenone, si formò un liquido sciropposo che aveva tutte le proprietà del prodotto di ossidazione del nero di pirrolo, idrolizzato con potassa acquosa liberò molta ammoniaca, diede un prodotto cristallino che fu riconosciuto come acido succinico e traccie di un prodotto bruno di natura acida.

La demolizione del prodotto avviene dunque probabilmente come è indicato:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-C\text{——}C_4H_4N \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array} ; \quad \begin{array}{ccc} (C_6H_5)_3\equiv C.C & \text{——} & CH \\ \| & & \| \\ HC & & CH \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & NH & \end{array}$$

L'ossidazione dei neri di pirrolo conduce nei primi stadi a prodotti bruni amorfi di natura acida che differiscono dai prodotti di partenza per la loro solubilià in potassa e per il loro colore non più nero, ma bruno. Questi prodotti della demolizione non profonda, ossidati con $KMnO_4$ in soluzione alcalina senza troppo insistere, diedero oltre al solito acido ossalico, e ad un po' di sostanza bruna di partenza, anche traccia di una sostanza che reagiva con p. clorofenilazossicarbonammide con formazione di prodotti rosso-cupi, i quali con acido solforico concentrato diedero la colorazione azzurra intensa caratteristica dei bisazofenilpirroli provenienti, evidentemente, da acidi pirrolcarbonici. E' questo un risultato interessante perchè conferma che per demolizione dei neri di pirrolo si possono formare anche degli acidi pirrolcarbonici più o meno semplici; ciò vuol dire una volta di più che nei neri di pirrolo la condensazione dei nuclei avviene per legami fra atomi di C, e per la stessa ragione i pirroli tetrasostituiti in $\alpha\alpha'$ $\beta\beta'$ non formano più per ossidazione i prodotti scuri caratteristici.

L'ossidazione profonda dei neri di pirrolo con ac. peracetico condusse ad un prodotto sciropposo giallo, che però imbruniva intensamente se evaporato all'aria, precisamente come i prodotti di ossidazione del $\alpha\alpha'$ dimetilpirrolo; il prodotto sciropposo per idrolisi con soluzione di potassa dà molto acido succinico ed inoltre piccole quantità di varie sostanze fra le quali una di natura acida, che dà con fenilidrazina un precipitato a p. f. 186-187°.

Le prove di ossidazione con acido peracetico degli ac. pirrolcarbonici dimostrano che questi sono molto stabili all'acido peracetico a temperatura ordinaria, così per es., l'ac. $\alpha\alpha'$ dimetilpirroldicarbonico anche dopo sette mesi è rimasto quasi completamente inalterato; a caldo invece si ossidano più o meno rapidamente e formano prodotti di ossidazione analoghi a quelli dei pirroli corrispondenti.

Il fatto che gli acidi pirrolcarbonici vengono ossidati sensibilmente dall'acido peracetico solo a caldo trova corrispondenza nella stabilità degli stessi acidi verso l'acido acetico solo. Mentre gli acidi sono in generale stabilissimi all'acido acetico freddo, a caldo invece si decompongono più o meno rapidamente con formazione dei prodotti scuri; la velocità però di decomposizione dipende dai sostituenti; così, per es., l'ac. $\alpha\alpha'$ dimetilpirroldicarbonico verso 100° in soluzione acetica, dopo 2 minuti diventa rosso e dopo 15 minuti bruno-nero, mentre in condizioni analoghe l'ac. N-fenil $\alpha\alpha'$ dimetilpirroldicarbonico solo dopo mezz'ora ingiallisce e dopo tre ore diventa bruno-chiaro.

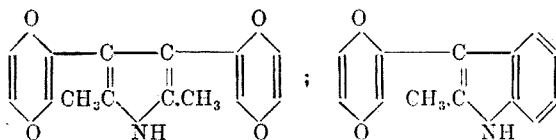
Continuando le ricerche sopra l'influenza dei sostituenti nei pirroli sulla formazione dei prodotti bruni feci reagire a freddo l'ac. perace-

tico sui pirroli sostituiti solo in posizione α con un radicale acilico, come per es. l'acetilpirrolo, il benzoilpirrolo, l'ac. pirrolcarbonico ecc. e notai che non si ha formazione di prodotti scuri.

Ossidazione del chinone.

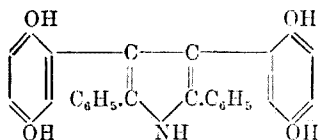
Come è noto il chinone reagisce con certi pirroli e dà dei prodotti analoghi ai neri di pirrolo, ma che differiscono da questi ultimi per il fatto che contengono oltre nuclei pirrolici anche nuclei aromatici. Queste ricerche vennero eseguite poichè non si può escludere che nella formazione delle melanine naturali non partecipino anche nuclei benzenici.

Möhlau e Redlich già nel 1911 avevano studiato l'azione del chinone sopra i pirroli non sostituiti in β e arrivarono al risultato che le sostanze nere che ne provengono sono prodotti di ossidazione e di condensazione del pirrolo con chinone, nel caso, per es., del αα' dimetilpirrolo e del metilindolo le formole che si attribuiscono ai prodotti di reazione sono:

O — C — C — O ; O — C
CH_3C $C.CH_3$; $CH_3.C$
O NH O ; O NH

Cioè, parte del chinone, riducendosi a chinidrone, ossida il pirrolo che si condensa col chinone in posizione β e β'.

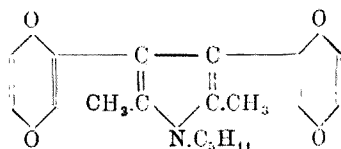
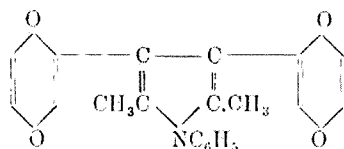
In varie altre ricerche sopra l'azione del chinone su pirroli sostituiti trovai che il chinone reagisce non solo coi pirroli sostituiti in αα' ma anche con quelli impegnati in αβ' tanto in soluzione acquosa ma quanto in soluzione alcoolica od acetica; i prodotti che ne risultavano all'analisi diedero i valori corrispondenti bene alla formola: $(CH_3)_2:C_4HN:(C_6H_3O_3)_2$. Però il comportamento di questi prodotti neri dimostra che essi debbono essere polimeri più o meno alti della formola semplice riportata.

Anche l'αα' difenilpirrolo reagì con chinone e si ebbe un prodotto nero che analizzato diede risultati che concordano bene con la formola:

OH — C — C — OH
$C_6H_5.C$ $C.C_6H_5$
OH NH OH

Queste ricerche dimostrano che il chinone, specialmente in solusoluzione acetica, reagisce con l' N-fenil-$\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo: mescolando soluzioni concentrate di questo pirrolo e di chinone, presi nel rapporto molecolare di 1 a 4, si ha in pochi secondi un imbrunimento, e dopo qualche minuto comincia a separarsi chinidrone, precisamente come succede con pirrolo semplice o sostituito in $\alpha\alpha'$, ma libero in posizione N. Dopo la separazione del chinidrone, rimane un prodotto che in acqua passa in soluzione colloidale, per lungo riscaldamento coagula, lavato è nero-bruno, amorfo, ha la proprietà di una sostanza di alta polimerizzazione ed è analogo a quello che si ottiene facendo reagire i pirroli non sostituiti in N con chinone. Si constata cioè che il sostituente in N non impedisce la formazione di polimeri.

In modo identico reagisce col chinone anche l' N-isoamil $\alpha\alpha'$ dimetil pirrolo; si forma un prodotto nero-bruno analogo al precedente, così viene ancora una volta confermato che il costituente in N non impedisce la reazione.

Dai risultati analitici si deduce che a questi due prodotti si possono attribuire nella espressione più semplice le formole:

O O O O
C —— C C —— C
CH_3C $C.CH_3$ $CH_3.C$ $C.CH_3$
O NC_6H_5 O O $N.C_5H_{11}$ O

Le osservazioni fatte sopra l'azione del chinone sui derivati pirrolici hanno messo in evidenza quale influenza esercitano i sostituenti sul tono di colorazione dei prodotti scuri che si formano.

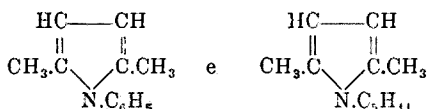
E' noto che fra i prodotti di ossidazione e di polimerizzazione del pirrolo, oltre ai prodotti le cui colorazioni vanno dal nero-bruno al giallognolo attraverso vari toni di degradazione, ce ne sono di quelli il cui colore tende al rosso e più raramente all'azzurro. Analoghe variazioni di colore si osservano fra le melanine naturali (il prodotto di reazione fra pirrolo e isatina in soluzione acetica è pure di color turchino).

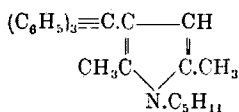
Il trifenilpirrilmetano (di Khotinsky) venne messo a reagire con chinone in soluzione acetica; nonostante che il derivato pirrolico sia poco solubile, la soluzione assume, dopo pochi minuti, una colorazione violetta-indaco e si è potuto separare un prodotto amorfo di color viola scuro. Invece il trifenil N-isoamil $\alpha\alpha'$ dimetilpirrilmetano con chinone in soluzione acetica reagisce lentissimamente, e solo dopo qualche ora la soluzione si colora in rosso chiaro.

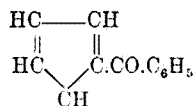
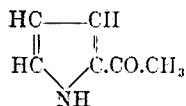
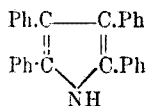
Il tetrafenilpirrolo con il gruppo imidico non sostituito messo a reagire con chinone nelle stesse condizioni degli altri non diede formazione di composti colorati, la soluzione rimase di color giallo dovuto al chinone che rimaneva inalterato. Vennero estese le ricerche sopra l'influenza dei sostituenti acilici nei pirroli riguardo alla loro capacità di reagire con il chinone, i pirroli sostituiti nella sola posizione α con un acile, non dànno con chinone nessuna reazione sensibile.

Questo fatto dimostra l'enorme influenza che esercita il sostituente nelle reazioni di ossidazione dei pirroli.

Riassumendo:

```
      HC——CH                     HC——CH
      ||  ||                     ||  ||
 CH3.C\  /C.CH3      e      CH3.C\  /C.CH3
       \/                         \/
      N.C6H5                     N.C5H11
```

si colorano con chinone in nero-bruno; $(C_6H_5)_3C.C_4H_4N$ in violetto azzurro;

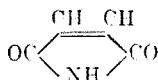
```
(C6H5)3≡C.C——CH
          ||  ||
     CH3C\  /C.CH3
          \/
         N.C5H11
```

in rosso, e nessuna colorazione con chinone dànno:

```
 Ph.C——C.Ph        HC——CH              HC——CH
   ||  ||          ||  ||              ||  ||
 Ph·C\  /C.Ph      HC\  /C.CO.CH3      HC\  /C.CO.C6H5
      \/              \/                  \/
      NH              NH                  CH
```

Saggi diversi.

L'anilina per ossidazione dà nero di anilina e quindi chinone

```
     CH  CH
    /  ==  \
 OC<        >CO
    \  ==  /
     CH  CH
```

Il pirrolo dà nero di pirrolo e quindi maleinimmide

```
     CH  CH
    /  ==  \
 OC<        >CO
    \  NH  /
```

cosicchè vi è una certa analogia fra anilina e pirrolo anche sotto questo aspetto, e si potrebbe supporre che. come il pirrolo dà con chinone un prodotto nero, così lo dovrebbe dare anche con maleinimmide.

Si è così messo a reagire il pirrolo con maleinimide, ma oltre ad un semplice ingiallimento nulla si è potuto osservare di caratteristico e nessuna formazione di prodotti poco solubili.

Si potrebbe supporre inoltre che, come il chinone con idrochinone dà un prodotto di condensazione: il chinidrone che è nero, così anche la maleinimide potrebbe reagire con idrochinone, ma nulla si è osservato nel tentativo di far reagire le due sostanze.

Vennero fatte anche varie prove sopra l'influenza dei sostituenti nel pirrolo e sulla capacità dei prodotti di sostituzione di reagire con fenilazzossicarbonaummide, si è visto che l' N-isoamil-$\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo in soluzione alcoolica in presenza di poca potassa reagisce con la p. clorofenilazossicarbonammide, cosicchè se sono libere le posizioni β e β' il sostituente in N non impedisce la reazione; anche l'ac. $\alpha\alpha'$ dimetilpirroldicarbonico reagisce contenendo però due COOH in β e β', ma il gruppo imidico libero; invece gli acidi N-fenil appure N-isoamil dimetilpirroldicarbonico, non reagiscono benchè differiscano solo dall'acido precedente per avere il gruppo immidico sostituito. Il trifenilpirrilmetano reagisce ancora con la fenilazossicarbonammide, il trifenil-N isoamil-$\alpha\alpha'$-dimetilpirrilmetano che ha un solo H libero in posizione β non reagisce; e neppure reagisce il tetrafenilpirrolo che ha invece libero il solo N imidico.

Dai risultati avuti si può concludere che nell'ossidazione con acido peracetico:

1) il nucleo dell'$\alpha\beta'$ dimetilpirrolo si rompe con formazione di un derivato dell'acido metillevulinico, di cui fu determinata la costituzione;

2) il nucleo dell'$\alpha\alpha'$-difenilpirrolo si rompe con formazione di acetofenone, di acido benzoico e di prodotti azotati;

3) il nucleo del tetrafenilpirrolo si rompe con formazione di acido benzoico e di una sostanza di natura chetonica;

4) il trifenilpirrilmetano si spezza con formazione di benzofenone, di un derivato dell'acido succinico e di due prodotti a p. f. alto di cui uno corrisponde all'acido trifenilacetico;

5) i neri di pirrolo vengono demoliti con formazione inizialmente di prodotti bruni di natura acida, di acidi pirrolcarbonici semplici, e di derivati dell'acido succinico fra i prodotti finali;

6) nell'ossidazione a freddo dei vari pirroli si formano da principio, in generale, prodotti scuri solubili o insolubili in acido peracetico; questa formazione è però limitata dalla presenza dei sostituenti;

nel caso del pirrolo tetrasostituito, oppure anche del pirrolo sostituito nella sola posizione α con un acile, viene impedita completamente. Invece il sostituente alchilico o arilico in posizione N non impedisce la formazione dei prodotti bruni;

7) nel prodotto di ossidazione finale dell'αα'-dimetilpirrolo e del pirrolo (neri di pirrolo) che in presenza di peridrolo è di color giallo-chiaro, si trovano sostanze che in assenza di acqua ossigenata a b. m. rigenerano prodotti neri, vi sono cioè prodotti di demolizione in grado di rigenerare i neri pirrolici.

Nell'ossidazione con chinone:

1) l'N-fenil-αα'-dimetilpirrolo forma un prodotto nero del tipo del dichinonpirrolo;

2) l' N-isoamil-αα'-dimetilpirrolo forma un prodotto nero analogo al precedente, così che, se sono liberi i posti ββ', un sostituente in posizione N non limita la reazione;

3) il trifenilpirrilmetano dà invece un prodotto di color viola azzurro; l'isoamildimetilpirriltrifenilmetano (pirrolo libero nella sola posizione β) dà lentamente una colorazione rossa;

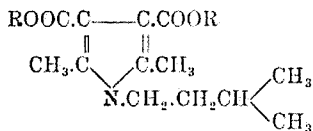
4) il pirrolo tetrasostituito, o il pirrolo sostituito nella sola posizione α con un acile, cioè quegli stessi derivati pirrolici che non dànno prodotti bruni con acido peracetico, non reagiscono neppure col chinone.

I risultati di tutte queste ricerche, oltre che per sè stesse, verranno a rendere più facile lo studio che intendo intraprendere sulla demolizione delle melanine naturali, il cui interesse va accrescendosi giorno per giorno nel campo della biologia.

PARTE SPERIMENTALE.

N-ISOAMIL-αα'-DIMETILPIRROLO.

1) L' *Ester*:

```
ROOC.C——C.COOR
     ‖   ‖
CH3.C     C.CH3        CH3
     \   /            /
      N.CH2.CH2CH
                      \
                       CH3
```

Il prodotto non era noto. Si è seguito il metodo analogo a quello che servì alla preparazione del N-fenil-αα'-dimetilpirrolo.

A gr. 1,7 di isoamilamina sciolta in circa 15 cm^3 di acido acetico

glaciale si sono aggiunti 5 gr. di etere diacetilsuccinico scaldando su b. m. bollente; dopo circa 4 ore qualche cc. della soluzione versato in acqua fredda, separò delle goccioline oleose che presto si rappresero in massa crist. bianca, che diede la reazione del fuscello. Si è scaldato ancora un quarto d'ora e si versò la soluzione acetica in acqua fredda. Il prodotto che si separò oleoso, si rapprese presto in una massa cristallina; lavata con acqua venne asciugata prima all'aria, poi in essiccatore. Rendim. quasi quantitativo.

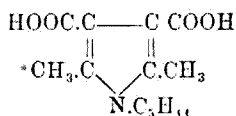
Il prodotto è insolubile in acqua, negli acidi e alcali diluiti, è solubilissimo in benzolo, alcool ed etere, abbastanza solubile in ligroina a p. eb. altc; non molto solubile in etere di petrolio.

Ricristallizzato due volte da molto etere di petrolio (p. eb. 30-50°), si ebbe il prodotto in bei cristalli incolori rifrangenti a p. f. 61-62° costante.

trov. %: N 4,83; C 66,07; H 8,95.

per $C_{17}H_{27}O_4N$ calc. : 4,53; 66,02; 8,74.

2) L'*Acido*

```
HOOC.C——C COOH
     ||    ||
 CH3.C\   /C.CH3
       \ /
       N.C5H11
```

si ottiene per saponificazione dell'ester precedente con potassa in soluzione acquosa, quando tutto è passato in soluzione e si è neutralizzata la massima parte dell'alcali con acido solforico, il filtrato limpido per acidificazione, diede un precipitato caseoso che separato per filtrazione, lavato con acqua fino ad eliminare l'acido solforico, asciugato a b. m. fonde a circa 207°.

E' poco solubile in acido acetico conc, freddo, invece abbastanza a caldo, per riscaldamento prolungato in questo solvente si decompone e dà dei precipitati rossi.

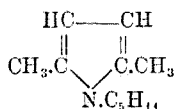
Cristallizzato dall'alcool in pres. di nero animale si ha un prodotto in aghi, perfettamente bianchi, fondenti a 219°. Il p. f. rimane cost. dopo successive ricristallizzazioni.

trov. %: N 5,61.

calc. : 5,53.

Il prodotto non solo si decompone a caldo in mezzo acido, ma anche se scaldato allo stato secco, circa a 120° già comincia ad arrossire lentamente.

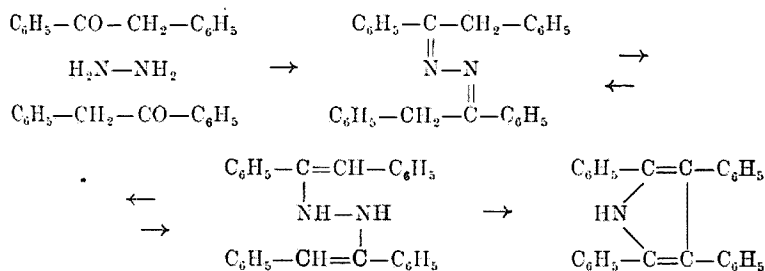
3) *Il pirrolo:*

$$\begin{array}{c} HC \text{——} CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3.C \quad C.CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ N.C_5H_{11} \end{array}$$

L'acido precedente venne distillato in una piccola storta e diede un liquido oleoso bollente a 219-221° a 7,75 mm. di pressione, incoloro, d'odore gradevole terpenico; all'aria imbrunisce lentamente e dà intensamente la reazione del fuscello.

Tetrafenilpirrolo.

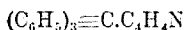
Dopo avere tentato alcuni metodi, venne scelto per la preparazione del tetrafenilpirrolo, quello descritto da Maud e Robert Robinson (7).

$$\begin{array}{c} C_6H_5-CO-CH_2-C_6H_5 \\ H_2N-NH_2 \\ C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5-C-CH_2-C_6H_5 \\ \| \\ N-N \\ \| \\ C_6H_5-CH_2-C-C_6H_5 \end{array} \begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \begin{array}{c} C_6H_5-C{=}CH-C_6H_5 \\ | \\ NH-NH \\ | \\ C_6H_5-CH{=}C-C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5-C{=}C-C_6H_5 \\ HN \diagup \quad | \\ \diagdown \quad | \\ C_6H_5-C{=}C-C_6H_5 \end{array}$$

Il fenilbenzilchetazide messo in un tubetto fu scaldato in un bagno di lega a 180-185°; sopra la sostanza fusa si fece passare una corrente continua di ac. cloridrico per un'ora. Poi il prodotto di reazione venne ricristallizzato dall'acido acetico. Il pirrolo così ottenuto, bianco e cristallino, fonde a 211-212°. Non dà la reazione del fuscello bagnato di acido cloridrico concentrato.

Preparazione del pirriltrifenilmetano.

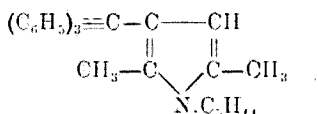
E' il prodotto di condensazione fra pirrolo e trifenilcarbinolo ottenuto da Khotinsky e Patzewitch (8) che ha secondo gli autori la formola:

$$(C_6H_5)_3{\equiv}C.C_4H_4N$$

(7) J. Chem. Soc., **113**, 639 (1918). (8) Ber., 42, 3104 (1909).

Il miscuglio di 2,95 gr. di pirrolo, di 29,5 gr. di acido acetico e di 11,28 gr. di trifenilcarbinolo si scalda a ricadere a fuoco diretto. Il carbinolo passa tutto in soluzione, il liquido diventa brunastro e si separano dei cristalli bianchi. Si fa raffreddare; il precipitato cristallino viene separato per filtrazione; purificato, è perfettamente bianco: p. f. 253°.

Preparazione del N-isoamil-αα'-dimetilpirriltrifenilmetano.

Il composto si forma mettendo a ricadere per pochi minuti la soluzione in acido acetico delle quantità equimolecolari dell'isoamildimetilpirrolo e del trifenilcarbinolo. La sua formola di struttura non può essere, che:

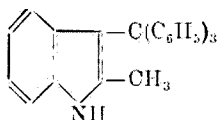
$$
\begin{array}{ccccc}
(C_6H_5)_3\equiv C-C & & \text{---} & & CH \\
 & \| & & \| & \\
CH_3-C & & & & C-CH_3 \\
 & \diagdown & & \diagup & \\
 & & N.C_5H_{11} & &
\end{array}
$$

Il prodotto cristallizzato dall'alcool, nel quale è più solubile del pirriltrifenilmetano precedente, è bianco, fonde a 183°. Dà la reazione del fuscello:

trov. %: C 88,17; H 8,24.
per $C_{30}H_{33}N$ calc. : 88,45; 8,17.

Preparazione del α-metilindiltrifenilmetano.

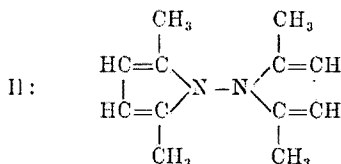
Nelle condizioni identiche alle due precedenti reagisce anche l'α-metilindolo con il trifenilcarbinolo. Si ha un prodotto cristallino bianco, il quale purificato dall'alcool e poi dal benzolo, fonde a 180°.

La sua formola di struttura non può essere che:

$$
C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C-C(C_6H_5)_3 \\ \| \\ C-CH_3 \end{array}\right. \quad \text{(anello chiuso da NH)}
$$

trov. %: C 90,07; H 6,33.
per $C_{28}H_{23}N$ calc. : 90,08; 6,17.

Fu preparato anche l'αα-difenilpirriltrifenilmetano da difenilpirrolo e trifenilcarbinolo nelle stesse condizioni. E' caratteristico che i com-

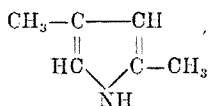
posti ottenuti da pirroli sostituiti hanno il p. f. molto più basso di quello del prodotto di Klotinsky. (E' probabile che quest'ultimo prodotto, avendo il p. f. molto alto ed essendo quasi insolubile, sia un polimero di quella formola semplice che gli si attribuisce).

```
             CH3          CH3
             |            |
         HC=C\          /C=CH
II:        |   >N  -N<
         HC=C/          \C=CH
             |            |
             CH3          CH3
```

Si prepara trattando in soluzione acetica l'etere diacetil-succinico con idrazina e sottoponendo a distillazione secca, a circa 260°, l'acido ottenuto per saponificazione con potassa alcoolica dall'etere corrispondente. È una sostanza bianco-cristallina che si purifica bene per distillazione in corrente di vapore; ha odore caratteristico che ricorda quello di qualche derivato della canfora; fonde a 62°.

trov. %: C 76,48; H 9,03.
per $C_{12}H_{16}N_2$ calc. : 76,59; 8,51.

Ossidazione dei derivati pirrolici con CH_3CO-O-OH.

Ossidazione del:

```
CH3—C——CH
    ||    ||
    HC   C—CH3
      \ /
       NH
```

Gr. 2,8 di αβ'-dimetilpirrolo vennero messi ad ossidare con 28 cm³ di acido acetico e 7 gr. di peridrol; il liquido dopo 4 giorni a temp. ordin. era ancora scuro, conteneva un po' di H_2O_2. Messo ad evaporare in una capsula su b. m. non molto caldo, vi si aggiunse ancora qualche goccia di peridrol.

Quando il liquido fu concetrato un poco, venne ripreso con acqua; rievaporato così varie volte fino a scacciare quasi tutto l'acido peracetico, il prodotto residuo, di consistenza oleosa, in essiccatore, dopo alcuni giorni perde la sua trasparenza e diventa pastoso, poi completamente si trasforma in una massa dura. Questa stemperata in acqua lascia come residuo un prodotto cristallino incoloro che lavato con acqua e seccato fonde a 166° con sviluppo di gas.

Questo prodotto, a p. di f. 166°, è solubile nel benzolo anche freddo però se si scalda a lungo la soluzione, si separa a poco a poco un prodotto che fonde a 171° con decomposizione.

trov. %: C 52,75; H 7,79, N 10,46.

per $C_{12}H_{20}O_5N_2$ calc. : 52,90; 7,40; 10,31.

In acqua fredda è quasi insolubile, però mettendolo in contatto con un eccesso di acqua, poco a poco passa in soluzione; e nel nostro caso si è solubilizzato completamente dopo 4 giorni. Evaporando la soluzione acquosa all'aria si ha un residuo incoloro oleoso il quale dopo un po' di tempo si rapprende in massa cristallina; in essiccatore invece diventa vetroso e non cristallizza.

Il prodotto cristallino non si lascia benzoilare. Invece sospeso in acqua, con potassa caustica dil. e iodo, a freddo dà un abbondante precipitato di iodoformio e sviluppa ammoniaca. Separato l'iodoformio per filtrazione, acidificato il filtrato con acido solforico, decolorato il miscuglio con solfito di sodio ed estratto con etere, si ha per evaporizzazione dell'etere, un residuo oleoso, di odore rancido, di reazione acida che non cristallizza.

La formazione di iodoformio è dovuta di certo alla presenza nel composto dell'acetile.

E' stata tentata la reazione dell'iodoformio con sostanze non contenenti acetile, ma radicali verosimilmente in grado di dare quei gruppi che conducono alla formazione di iodoformio con potassa caustica e iodo, il risultato fu negativo.

In soluzione acquosa riduce facilmente il nitrato d'argento ammoniacale e separa l'argento in forma di specchio. Con nitroprussiato sodico in soluzione acquosa e leggermente alcalina nessuna colorazione caratteristica.

Con nitrito potassico in ambiente acetico, il prodotto sembra non reagire, in ogni modo evaporata la soluzione, ripreso con acqua, il residuo venne estratto con etere. L'etere lascia un residuo oleoso, di odore rancido, leggermente acido e miscibile all'acqua.

Con fenilidrazina in soluzione acetica (10 %) non dà nessun precipitato.

Non dà acetil-derivati, trattato con anidr. acetica.

Non reagisce con chinone in soluzione acetica.

Con semicarbazide: sciolta la sost. in alcool acquoso per aggiunta di cloridrato di semicarbazide ed eccesso di acetato di sodio, neppure dopo 24 ore non si ha separazione di un qualunque prodotto: allora evaporato l'alcool spontaneamente su vetro d'orologio e rimessa la soluzione in tubo d'assaggio, dopo 3 giorni si separono al fondo dei cri-

stalli incolori, quasi insol. in acqua fredda in quantità molto scarsa, purificati, essi fondono a 260° con decomposizione.

trov. %: N 47,01.

Sono ins. in etere, in alcool, pochissimo in acqua fredda ed hanno tutte le proprietà dell'idrazodicarbonammide ($H_2NCONH.NH—CO—NH_2$).

Il prodotto che fonde a 171° decomponendosi ulteriormente scaldato emette fumi bianchi che però non dànno la reazione del fuscello; a temp. più elevata carbonizza ed allora i vapori che si svolgono dànno nettamente la reazione del fuscello, si sente inoltre odore simile a quello dell'acido levulinico o piruvico.

Il prodotto inumidito, mescolato con un eccesso di soda solida, a caldo, sviluppa molta ammoniaca ed infine fumi bianchi che dànno la reazione del fuscello. E' probabile quindi che il prodotto trattenga traccie di derivati pirrolici. Dà anche la reazione del pirrolo con p.dimetil-amido benz-aldeide in soluzione alcooilca-acquosa, però poco intensa, reazione, che non è data dall'acido levulinico in pres. d. ammoniaca,

Ossidazione del prodotto vetroso con permanganato.

L'$\alpha\beta'$-dimetilpirrolo ossidato moderatamente con acido peracetico dà, come è già descritto precedentemente, un prodotto sciropposo, che trattato con acqua lascia indisciolta la parte cristallina fondente a 171°; la parte sciropposa invece, essendo solubilissima in acqua, passa nel filtrato. Questo, evaporato, diede un residuo vetroso che non si riesce a far cristallizzare. Venne sottoposto ad una ulteriore ossidazione con permanganto: disciolto cioè in acqua, addizionato di potassa caustica fino a reazione alcalina (la soluzione si è oscurata fortemente sviluppando ammoniaca) venne trattato con permanganato al 2 % poco per volta; si ebbe uno sviluppo di gas; l'aggiunta di permanganato continuò finchè il filtrato non diede colorazione verdastra persistente per qualche minuto; allora il miscuglio venne lasciato in riposo per due giorni, quindi filtrato.

Il filtrato limpido giallo rosso (di odore di latte fermentato) concentrato, ripreso con acqua, rifiltrato ed acidificato con acido solforico diluito venne estratto varie volte con etere:

1° estratto etereo per evapor. diede un prodotto oleoso bruno di odore pungente di acidi rancidi;

2° estratto diede un prodotto oleoso di odore meno pungente, giallo; il giorno dopo era in parte cristallino;

3° e 4° estratto diedero prodotti quasi incolori oleosi seminati di

cristalli. La parte cristallina separata fonde a 97-98° e mostra tutte le proprietà dell'acido ossalico.

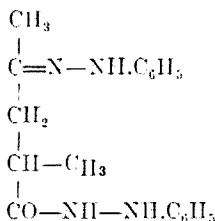
La parte oleosa invece scaldata con soda e anidride arseniosa, dà la reazione dell'ossido di cacodile, è probabile, cioè, che contenga acido acetico, tanto più che il prodotto di partenza, cioè il prodotto vetroso dà la reazione dell' iodoformio. Oltre agli acidi acetico ed ossalico, la parte oleosa degli estratti eterei conteneva in massima parte una sostanza di natura acida, solubile anch'essa in acqua, che non si riuscì a cristallizzare; dava bene la reazione del iodoformio, ma non conteneva il prodotto di partenza vetroso, perchè non riduceva più la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento.

La parte oleosa degli estratti eterei sciolta in acido acetico al 10-15 °/₀ si è trattata con acetato di fenildrazina, poco per volta; già a freddo separa un precipitato abbondante, fioccoso, giallo-bruno, che lavato con benzolo, nel quale è insolubile, fonde a 172°. Invece di continuare la estrazione con etere del liquido ottenutoper ossidazione con permanganato, si trattò il liquido stesso, acido per acido acetico, con acetato di fenilidrazina. Scaldando leggermente si ottenne un precipitato fioccoso, il quale, dopo che fu lavato bene con acqua, e con benzolo caldo, si è ricristallizzato dall'alcool. E' di color bianco, in squame lucenti, p. f. 183°.

trov. °/₀: N 18.05.

per $C_{17}H_{22}ON_4$ calc. : 18.06.

per cui trattasi di:

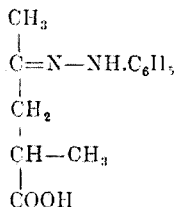
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N-NH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH-CH_3 \\ | \\ CO-NH-NH.C_6H_5 \end{array}$$

(composto che, come ci risulta, non era noto prima).

Era facile supporre che l'acido metillevulinico non si fosse formato per ossid. del prodotto vetroso con permanganato, ma invece per semplice idrolisi, così si trattò una nuova parte del prodotto vetroso con soluzione diluita di potassa a caldo in capsula, finchè fu cessato lo sviluppo di ammoniaca. Allora, neutralizzato il liquido e acidificato fortemente con acido acetico, venne trattato con acetato di fenilidrazina poco a poco fino a che cessò la formazione di precipitato (t = 50°). Il precipitato fu separato per filtrazione, lavato con acido acetico diluito, poi

con acqua: ricristallizzato dal benzolo, fonde a 134-135°. E' di colore giallo-chiaro; essiccato in stufa a 40° e nel vuoto sopra acido solforico fu analizzato. E' molto alterabile.

trov. %: N 12,82.

per $C_{12}H_{16}O_2N_2$ calc. : 12,73. La sua formola di struttura non può essere che la seguente:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N{-}NH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH{-}CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Il giorno seguente si fece sullo stesso campione la combustione, ma nonostante che la sostanza fosse al buio e nell'essiccatore, il suo p. di f. si abbassò a 131°. Per la ragione della scarsità del prodotto non si è potuto ricristallizzare nuovamente:

trov. %: C 65,05; H 7,58.

per $C_{12}H_{16}O_2N_2$ calc. : 65,41; 7,35.

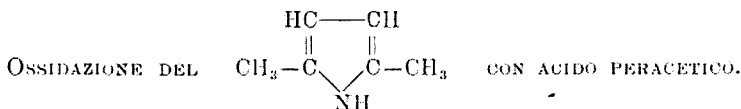
Il prodotto è molto solubile in etere, abbastanza in alcool, poco in benzolo freddo. E' alterabilissimo; fu già separato e descritto da Zanetti [9] che lo purificò dall'alcool diluito e trovò come p. di f. 122° mentre fonde a 134-135°.

Idrolisi del prodotto cristallino (a p. di f. 171°).

Dopo che nel prodotto vetroso (proveniente dall'ossidazione de l'αβ'-dimetilpirrolo con acido peracetico) fu identificato l'ac. metillevulinico, messo in libertà per idrolisi, era naturale che anche il prodotto cristallino fosse un derivato dell'acido metillevulinico ed appunto come tale ha dato la reazione del iodoformio. Il prod. cristal. trattato con tanto idrato sodico diluito, all'ebollizione, finchè cessa lo sviluppo di ammoniaca, lasciato in riposo per qualche ora, dà un prodotto d' idrolisi che acidificato fortemente con acido acetico e trattato con acetato di fenilidrazina in lieve eccesso, a caldo, dà origine ad un precipitato fioccoso,

[9] Questa Gazzetta, 21, II, 28 (1891).

che purificato fone a 133-134° e viene riconosciuto come il fenilidrazone dell'ac. metillevulinico. Facendo invece la precipitazione con un eccesso di fenilidrazina in soluzione appena acida per acido acetico, si ha un precipitato che ricristallizzato più volte dall'alcool fonde a 182-183°, e cioè il fenilidrazone del fenilidrazide dell'acido metillevulinico. Dalle acque madri alcooliche si riuscì a separare un po' di fenilidrazone a p. f. 133°.

OSSIDAZIONE DEL
$$\begin{array}{c} HC{-\!\!-}CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3{-}C \quad\quad C{-}CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array}$$
CON ACIDO PERACETICO.

1. Sciolti 2 grammi di $\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo in 10 cm^3 di peridrolo a temperatura ordinaria si constata dopo pochi minuti un notevole riscaldamento della soluzione e si osserva uno sviluppo abbondante di gas; si raffredda allora con acqua. Il liquido intanto assume colorazione bruna intensa. Il giorno successivo si aggiungono gr. 1,25 di peridrolo e 10 cm^3 di acido acetico e si lascia a temperatura ordinaria. Dopo 25 giorni si aggiunge al liquido qualche goccia di peridrol e si evapora il residuo sciropposo di color giallo aranciato; ripreso dopo varie volte con acqua, fino a completa eliminazione dell'acido peracetico, diventa bruno-scuro. Riossidato una terza volta con acido peracetico, dà ancora un residuo sciropposo di color giallo che diventa bruno appena tutto il peridrolo è eliminato.

2. Venne ripetuta l'ossidazione su di un gr. di $\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo con 10 gr. di acido acetico e 2 $^1/_2$ di peridrolo, mettendo questa volta il miscuglio per un'ora in ghiaccio e dopo a temperatura ordinaria; il liquido imbrunisce a poco a poco. L'ossidazione venne continuata per 15 giorni, aggiungendo, quando occorreva, qualche goccia di peridrol. Per evaporazione si riottenne un residuo sciropposo giallo di odore gradevole, simile al prodotto di ossidazione dell'$\alpha\beta'$-dimetilpirrolo. Il residuo:

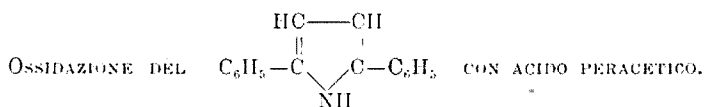
1) con potassa diluita svolge ammoniaca anche a freddo;

2) con potassa diluita e iodo a freddo dà iodoformio;

L'idrolisi del residuo fu effettuata nel modo seguente:

Il prodotto oleoso trattato con eccesso di soluzione diluita di potassa svolge ammoniaca e imbrunisce. Tenuto a b. m. fino a completa eliminazione di ammoniaca, il liquido si colora in bruno scuro. Una piccola parte di liquido alcalino acidificato con acido acetico e trattato con acetato di fenilidrazina non dà precipitato nè in presenza di eccesso di acido acetico, nè in difetto. Il liquido alcalino trattato con iodo dà

iodoformio. Il liquido alcalino acidificato con acido solforico fu estratto con etere fino ad esaurimento. Gli estratti eterei riuniti ed evaporati, lasciano un residuo oleoso che ha odore di acidi grassi rancidi, dà con iodo e potassa iodoformio, non reagisce però nelle solite condizioni con fenilidrazina, nè con semicarbazide (almeno non dà i prodotti insolubili). È miscibile con l'acqua. Il prodotto di idrolisi, lasciato a sè all'aria aperta, va seminandosi di cristalli aghiformi solubilissimi in acqua che non dànno la reaz. dell'acido ossalico; data la piccola quantità di essi non fu possibile determinarne neppure il p. di f.

```
                     HC——CH
                     ‖    |
OSSIDAZIONE DEL   C6H5—C    C—C6H5   CON ACIDO PERACETICO.
                      \  /
                       NH
```

Un gr. di αα'-difenilpirrolo, finamente suddiviso, venne sospeso in cc. 15 di acido acetico acetico glaciale, addizionato di 2,5 gr. di peridrolo. il tutto lasciato a sè a temperatura ordinaria.

Dopo 24 ore il pirrolo passò completamente in soluzione, mentre il liquido, da principio carnicino chiaro, assunse colorazione rosso-bruno intensa. Addizionato dell'altro peridrol ed evaporato, lasciò un residuo pastoso giallo-aranciato, di odore simile a quello dell'acetofenone, impregnato di una sostanza cristallina, volatile con vapore d'acqua e sublimabile.

Si provò a separare la parte cristallina per sublimazione, si ottennero così degli aghetti fini, che odoravano fortemente di acetofenone. Questo venne riconosciuto anche perchè lavati i cristalli con etere di petrolio, per evaporazione del solvente si ebbe un residuo che aveva odore di acetofenone con potassa e iodo diede iodoformio. Meglio riesce la separazione bollendo il prodotto pastoso con acqua e decantando la parte acquosa soprastante che per raffreddamento separa un precipitato bianco cristallino, che purificato più volte all'acqua, fonde a 120-121°, non svolge ammoniaca trattato con soda, non dà iodoformio con iodo e potassa caustica.

trov. %: C 68,85; H 5,09.

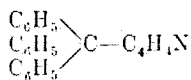
per $C_7H_6O_2$ calc. : 68,93; 4,92.

Si tratta cioè di acido benzoico. Infatti il p. di f. misto con questo è pure 121°. (Fra le impurezze vi è probabilmente della benzammide, perchè il prodotto impuro trattato con potassa fino a completa eliminazione dell'ammoniaca, e dopo acidificazione e successiva estrazione

con etere, per evaporazione di questo solvente, dà dell'acido benzoico quasi puro).

Quella parte non cristallina, rimasta indisciolta dopo i ripetuti trattamenti con acqua bollente, di color giallo-bruno, solubile in massima parte in benzolo e completamente in alcool, anche sottoposto, ad ulteriore ossidazione, non diede prodotti purificabili.

Ossidazione del trifenil-pirrilmetano con acido peracetico:

$$(C_6H_5)_3{>}C-C_4H_4N$$

Un gr. di trifenilpirrilmetano, preparato secondo il metodo di Khotinsky, venne sciolto in 10 cm³ di acido acetico e gr. 2,5 di peridrolo, il miscuglio venne scaldato a 40°, poichè non si osservò nessun cambiamento, vennero aggiunti 10 cm³ di acido acetico e si scaldò a 90-100°; il liquido si colorò in rosso aranciato e quindi in giallo chiaro. Allora si evaporò e si ebbe un residuo oleoso, denso, quasi vetroso, giallo. Ripreso con acqua e rievaporato imbrunisce molto. Ha forte odore di benzofenone. Questo venne riconosciuto perchè estratto con etere di petrolio evaporato il solvente si ha un residuo il quale con fenilidrazina diede il fenilidrazone corrispondente, fondente a 136°. Il p. di f. della miscela di questo con il fenilidrazone ottenuto da benzofenone puro, è anche 136°. La parte indisciolta in etere di petrolio, venne inumidita con alcool, in cui sono solubili i prodotti sciropposi bruni; filtrata sotto pressione, rimase indisciolto un prodotto cristallino, che lavato ancora con poco alcool diventò perfettamente bianco. Questo alla fusione mostrò di non essere un prodotto unico; si riuscì infatti per cristallizzazioni frazionate dell'acido acetico ed ottenere due prodotti diversi.

L'uno fonde a 290°, l'altro fonde a 270° costantemente, anche dopo successive ricristallizzazioni.

Il p. di f. misto delle due sostanze cristalline (p. di f. l'una 290°, l'altra p. di f. 270°) oscilla fra i 250-258°.

Venne eseguita l'analisi del prodotto a p. di f. 250° poichè soltanto questo era in quantità sufficiente.

trov. %: C 83,88; H 5,35.

per $C_{20}H_{16}O_2$ calc. : 83.33; 5.55.

Per cui trattasi probabilmente dell'acido trifenilacetico $(C_6H_5)_3{\equiv}C.COOH$.

Dopo la separazione dal prodotto di ossidazione del trifenilpirrilmetano e cioè del benzofenone e dei prodotti cristallini, rimane indietro un prodotto sciropposo brunastro, che è solubile in acqua. Trattato con soda caustica, diluita a caldo sino ad eliminazione completa dell'ammonica e filtrato, venne acidificato con acido solforico diluito; allora precipitò un prodotto scarso in fiocchi bruni sporchi di natura acida che si ridiscioglie negli alcalieri precipita con acidi, è simile cioè ai primi prodotti di demolizione ottenuti dai neri di pirrolo con ac. peracetico. Il filtrato, dopo la separazione del prodotto bruno, venne estratto con etere. Evaporato questo lasciò come residuo traccie del prodotto cristallino già noto a p. di f. 290° ed una parte notevole di acido succinico.

Nell'ossidazione dei neri di pirrolo con acido peracetico non si è ottenuto nulla di notevole, oltre quello che fu accennato nella prima parte, e cioè formazione d'acido ossalico, succinico, di liquidi gialli che evaporati in essenza di peridrol si colorano in bruno, ed ossidati con permanganato dànno acido pirrolcarbonico, ciò che vale a dimostrare come in essi gli anelli pirrolici sono legati fra loro da atomi di carbonio.

Azione dell'acido peracetico sull'α-acetilpirrolo.

L'acetilpirrolo sciolto in poco acido acetico venne addizionato di poco peridrol, dopo un certo tempo la soluzione si colorò leggermente in giallo, e così rimase per vari giorni.

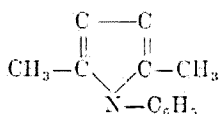
Il pirrolo non sostituito, trattato nelle stesse condizioni, in pochi minuti a freddo assume colorazione bruna, tendente al verde olivo, dopo un certo tempo diventa scurissimo, mentre si osserva la separazione di nero di pirrolo, prima in sospensione finissima, dopo in fiocchi neri.

Azione sugli acidi pirrolcarbonici dell'acido acetico caldo.

Per gli acidi pirrolcarbonici è caratteristica la loro stabilità all'acido peracetico a temperatura ordinaria. A 40° però si ha un processo di ossidazione abbastanza sensibile, benchè molto lento, a temperatura ancora più elevata l'ossidazione diventa relativamente rapida. A caldo però questi acidi pirrolici non sono stabili neppure all'acido acetico puro; essi si decompongono più o meno rapidamente per dare prodotti scuri, così l'αα'-dimetilpirroldicarbonico si altera più rapidamente del corrispondente N-fenilderivato.

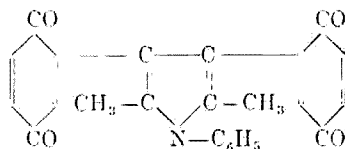
Azione del chinone sui pirroli.

1° L'azione del chinone sul:

$$
\begin{array}{c}
C \;—\; C \\
\| \quad\quad \| \\
CH_3-C \quad\;\; C-CH_3 \\
\diagdown \;\; \diagup \\
N-C_6H_5
\end{array}
$$

Si preparano separatamente le soluzioni concentrate di 0,35 gr. di fenildimetilpirrolo e di 1,05 gr. di chinone (preparato di recente), in acido acetico; mescolate diedero un liquido limpido che dopo qualche minuto si colorò in bruno, quindi lasciò separare un precipitato nero. Dopo 48 ore il miscuglio venne filtrato alla pompa e il precipitato nero, lavato con qualche goccia di acido acetico, era costituito da chinidrone. Il filtrato bruno-nero denso, diluito con molta acqua, diede una soluzione colloidale; per aggiunta di una piccolissima quantità di carbonato di sodio, si formò subito un coagulo che raccolto su filtro venne lavato per 15 giorni, sino a che le acque di lavaggio passarono incolore. Il precipitato seccato a b. m. fu messo ad esaurire con alcool. Il prodotto secco, prima quasi completamente solubile in alcool, con tale trattamento prolungato si insolubilizza abbastanza rapidamente. Il prodotto separatosi dall'alcool, messo ad esaurire con etere, si discioglie in piccola parte ed anche questa ridiventa insolubile, se l'etere si evapora. Il residuo indisciolto è nero amorto, in massima parte solubile negli alcali, e dalla soluzione alcalina precipita per acidificazione. E' solubile in acido acetico glaciale a freddo:

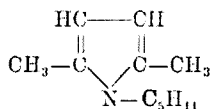
		C	H	N
	trov. % :	74,67 ;	4,42 ;	3,54.
per $C_{24}H_{17}O_4N$ calc.	:	75,19 ;	4,44 ;	3,65.

La probabile formola è:

$$
\begin{array}{ccccc}
CO & & & & CO \\
\diagup\;\diagdown & — & C \;—\; C & — & \diagup\;\diagdown \\
\| \quad\;\; | & & | \quad\quad \| & & | \quad\;\; \| \\
| \quad\;\; \| & & CH_3-C \quad C-CH_3 & & \| \quad\;\; | \\
\diagdown\;\diagup & & \diagdown\;\diagup & & \diagdown\;\diagup \\
CO & & N-C_6H_5 & & CO
\end{array}
$$

Va notato che in prove fatte precedentemente prodotti analoghi a questo. ottenuti per evaporazione del liquido acetico e poi purificati, corrisposero esattamente alla formola del tipo sopra riportato, mentre

i prodotti avuti dalla soluzione alcalina, contenevano due atomi d'ossigeno in più [10], il nostro prodotto ottenuto per riscaldamento in soluzione acquosa neutra, date le percentuali un poco basse del carbonio e dell'azoto, deve aver subito una iniziale ossidazione.

2° Azione del chinone sul:

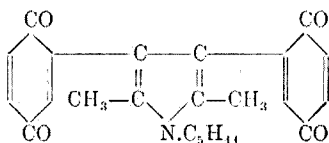
$$\begin{array}{c} HC\text{---}CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3-C \diagdown \quad \diagup C-CH_3 \\ N-C_5H_{11} \end{array}$$

Messa a reagire, dopo una prova in piccolo positiva, la soluzione di 0,7 gr. di isoamildimetilpirrolo in circa cc. 3 di acido acetico glaciale con gr. 0,2 di chinone pure in soluzione acetica a freddo, il liquido cominciò subito ad imbrunire ed in breve lasciò separare un abbondante prodotto cristallino nero. Dopo 48 ore il miscuglio venne filtrato, il precipitato era dovuto a chinidrone, il filtrato versato in molta acqua diede una soluzione colloidale bruno-intensa di odore amilico. Messa ad evaporare in capsula su b. m. bollente, concentrata a piccolo volume, separa il colloide sospeso. Questo, filtrato, lavato con acqua per 4 giorni, cioè finchè l'acqua di lavaggio non fu perfettamente incolora e neutra, venne seccato a b. m. e ridotto in polvere sottile; bruno nero di leggerissimo odore amilico, è solubile in massima parte nell'alcool caldo, quasi insolubile invece nell'etere,

Il prodotto esaurito con etere, fu seccato in stufa fino a peso costante (complessivamente 5 ore) quindi conservato in essiccatore sopra acido solforico nel vuoto:

trov. %: C 72,86; H 6,08.

per $C_{23}H_{23}O_4N$ calc. : 73,21; 6,14.

La probabile formola:

$$\begin{array}{ccccc} CO & & & & CO \\ \diagup\diagdown & \text{———} & C\text{——}C & \text{———} & \diagup\diagdown \\ \| \quad \| & & \| \quad\quad \| & & \| \quad \| \\ & CH_3-C & \diagdown \quad \diagup & C-CH_3 & \\ \diagdown\diagup & & & & \diagdown\diagup \\ CO & & N.C_5H_{11} & & CO \end{array}$$

Firenze. — **Istituto di Chimica organica della R. Università.**

[10] Rend. Accad. Lincei, **30**, 319 (1921).

VECCHIOTTI L. e MICHETTI A. — Azione dell'acetato mercurico sulla p.jodoanilina e sulla o.jodoanilina.

In una nota precedente, uno di noi (Vecchiotti) ([1]), ha dimostrato come facendo reagire l'acetato mercurico sulla p-cloroanilina, in soluzione idroalcoolica, si arrivi ad ottenere una sostanza bianca splendente che si scompone a 190° e fonde a 207°, nella quale il gruppo $(HgC_2H_3O_2)'$ va ad occupare la posizione orto rispetto al gruppo NH_2.

In un'altra nota ([2]), poi abbiamo studiato l'azione dell'acetato mercurico sopra l'o-cloroanilina operando in soluzione idroalcoolica e siamo riusciti ad ottenere:

1) un composto monomercuriato fondente a 134° che abbiamo chiamato acetato mercurico-o-cloroanilina I avente la costituzione 1.2.4.;

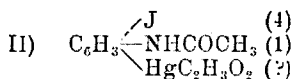
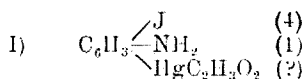
2) un composto egualmente monomercuriato fondente a 243° che abbiamo chiamato monoacetatomercurico-o-cloroanilina 2°, del quale però non siamo riusciti a stabilire la formola di costituzione;

3) un composto bimercuriato che non fonde ma si scompone a 220° al quale spetta il nome di biacetatomercurio-o-cloroanilina α avente la costituzione 1.2.4.6.;

4) un composto bimercuriato isomero del precedente chiamato biacetatomercurico-o-cloroanilina β avente il punto di fusione a 232° e la costituzione 1.2.4.5.

Per continuare lo studio dell'azione dell'acetato mercurico sulle aniline alogenate, abbiamo voluto far reagire in soluzione idroalcoolica una molecola di acetato mercurico, sopra una molecola di p-jodoanilina e dopo aver lasciato in riposo per circa 48 ore, abbiamo raccolto un precipitato bianco sporco che purificato convenientemente e cristallizzato dall'alcool dette luogo alla formazione di aghetti bianchi lucenti fondenti a 179°.

All'analisi risultò che questo composto conteneva un solo atomo di mercurio e che gli spettava la formola bruta seguente (I):

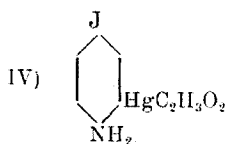
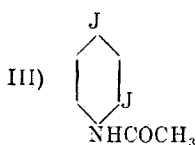
$$\text{I)}\quad C_6H_3\begin{cases} J & (4) \\ NH_2 & (1) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases} \qquad \text{II)}\quad C_6H_3\begin{cases} J & (4) \\ NHCOCH_3 & (1) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases}$$

([1]) Questa Gazzetta, 54 (VI). 422 (1924). ([2]) Questa Gazzetta, 54 (V), 372 (1925).

Per stabilire poi la sua formola di costituzione abbiamo innanzi tutto preparato l'acetilderivato (II) facendo agire una certa quantità di sostanza con anidride acetica, che abbiamo poi sottoposto all'azione dello jodio disciolto in una soluzione di joduro di potassio in eccesso.

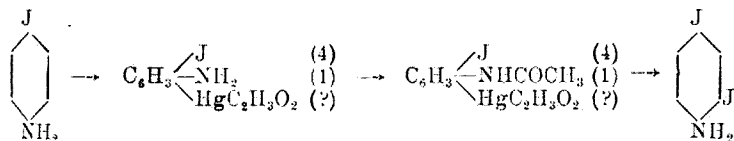
Siamo in tal modo riusciti ad ottenere un composto bijodurato fondente a 169° che non è altro se non la bijodoacetanilide ottenuta precedentemente da uno di noi (Vecchiotti) ([3]) nella quale i due atomi di jodio sono in posizione orto e para rispetto al gruppo ($NHCOCH^3$)'.

Ciò serve a dimostrare che il nuovo atomo di jodio, che è andato a sostituire il gruppo ($HgC_2H_3O_2$) è entrato in posizione orto rispetto al gruppo ($NHCOCH_3$)' (III) :

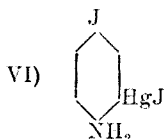
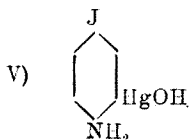
III) benzene ring with J (para), J (ortho), $NHCOCH_3$

IV) benzene ring with J (para), $HgC_2H_3O_2$ (ortho), NH_2

e che quindi al composto da noi ottenuto spetta la formola di costituzione (IV).

Nello specchio seguente abbiamo riassunto l'andamento delle diverse reazioni :

$$\text{J-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \longrightarrow C_6H_3\begin{cases} J & (4) \\ NH_2 & (1) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases} J & (4) \\ NHCOCH_3 & (1) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases} \longrightarrow \text{J}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NH}_2$$

Di questo composto poi abbiamo preparato i seguenti derivati :

V) benzene ring with J (para), HgOH (ortho), NH_2

VI) benzene ring with J (para), HgJ (ortho), NH_2

a) *Idrato.* Sostanza bianca costituita da laminette fondenti a 259° (V) ;

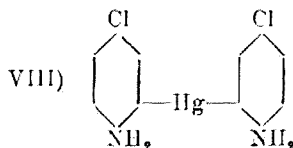
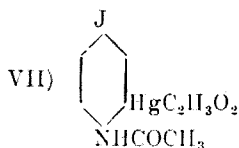
([3]) Questa Gazzetta, 56 (II), 152 (1926).

b) *Joduro.* Sostanza cristallina formata da minutissimi aghi che si decompongono senza fondere a 163° (VI);

c) *Acetilderivato.* Sostanze cristallina formata da aghi lunghi fondenti a 205° (VII).

Abbiamo cercato poi di preparare il composto 2 mercurio biparajodoanilina, analogo al composto 2-mercuriobiparacloroanilina (VIII);

VII) J — C_6H_3 — $HgC_2H_3O_2$ — $NHCOCH_3$

VIII) (Cl, NH_2)C_6H_3—Hg—C_6H_3(Cl, NH_2)

ottenuto precedentemente da uno di noi (Vecchiotti) ([4]) per azione della quantità corrispondente di tiosolfato sodico sopra il composto mercuriato; ma mentre nel primo tempo abbiamo ottenuto una magnifica sostanza bianca cristallina, questa si è decomposta, mettendo in libertà jodio, pochi momenti dopo che era stata separata dal liquido nel quale si era formata.

Non è stato più possibile ottenere il composto bimercuriato per quante diverse fossero le condizioni di esperienza, nelle quali ci siamo posti. Veduto in questo modo il comportamento dell'acetato mercurico sulla p.jodoanilina, abbiamo sottoposto allo studio l'o-jodoanilina facendola reagire con l'acetato mercurico per vedere se anch'essa desse composti analoghi a quelli che abbiamo ottenuto per azione dell'acetato mercurico sulla o-cloroanilina ([5]).

A tale scopo abbiamo fatto reagire una molecola di acetato mercurico disciolta in acqua e alcool sopra una molecola di o-jodoanilina in soluzione alcoolica e dopo aver lasciato digerire per 48 ore abbiamo raccolto un abbondante precipitato verdastro scuro che fu purificato convenientemente e cristallizzato poi dall'alcool.

Ottenemmo in questo modo dei mammeloncini bianchi fondenti a 149°.

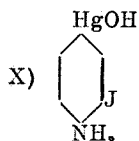
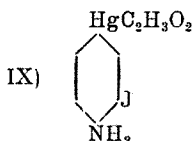
All'analisi questa sostanza risultò essere monomercuriata e ad essa abbiamo dato il nome di *monoacetatomercurico o-jodoanilina.* Per stabilire la sua formola di struttura, abbiamo dapprima preparato l'acetilderivato corrispondente e su di esso abbiamo fatto agire lo jodio, sciolto in una soluzione di joduro di potassio fino a che il liquido rimaneva permanentemente bruno.

([4]) Questa Gazzetta, 54 (VI), 424 (1924). ([5]) Questa Gazzetta, loc. cit.

Siamo in questo modo giunti ad ottenere la bijodoanilina 1.2.4 fondente a 169° già preparata da uno di noi (Vecchiotti) come è stato già detto più sopra.

Risulta adunque che la sostanza mercuriata da noi ottenuta non è altro che il monoacetato mercurico o-jodoanilina, nel quale il gruppo $(HgC_2H_3O_2)$ è andato ad occupare la posizione 4 rispetto al gruppo amidico (IX).

IX) $HgC_2H_3O_2$ — anello benzenico — J — NH_2

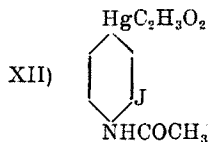
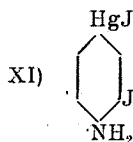
X) HgOH — anello benzenico — J — NH_2

Di questo composto abbiamo poi preparato i seguenti derivati:

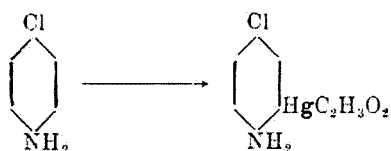
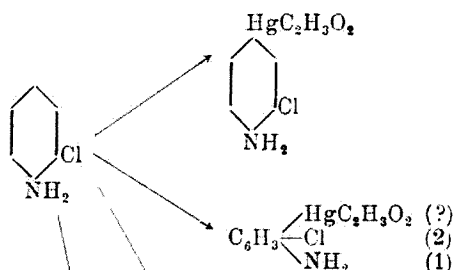
a) *Idrato.* Costituito da mammeloncini fondenti a 152° (X);

b) *Joduro.* Ciuffi di aghetti bianchi fondenti a 183° (XI);

c) *Acetilderivato.* Sostanza bianca costituita da laminette lucide che non fondono nè si decompongono nemmeno ad alta temperatura (XII):

XI) HgJ — anello benzenico — J — NH_2

XII) $HgC_2H_3O_2$ — anello benzenico — J — $NHCOCH_3$

Nelle seguenti tabelle abbiamo creduto opportuno riunire tutti i derivati mercuriati fino ad ora noti delle aniline nelle quali separatamente le posizioni 2 e 4 rispetto al gruppo NH_2 sono occupate da un atomo di alogeno.

Cl, NH_2 → Cl, $HgC_2H_3O_2$, NH_2

Monoacetatomercurico-p-cloro anilina (VECCHIOTTI)

Cl, NH_2 → $HgC_2H_3O_2$, Cl, NH_2

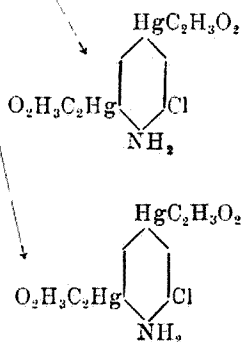
Monoacetatomercurio-o-cloroanilina. (VECCHIOTTI e MICHETTI)

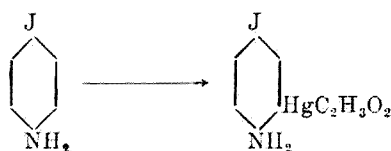
$C_6H_3 \begin{cases} HgC_2H_3O_2 & (?) \\ Cl & (2) \\ NH_2 & (1) \end{cases}$

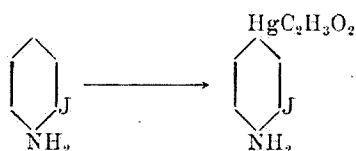
Monoacetatomercurico-o-cloroanilina II. (VECCHIOTTI e MICHETTI)

$HgC_2H_3O_2$, $O_2H_3C_2Hg$, Cl, NH_2

Biacetatomercnrico-o-cloroanilina-α (VECCHIOTTI e MICHETTI)

$HgC_2H_3O_2$, $O_2H_3C_2Hg$, Cl, NH_2

Biacetatomercurico-o-cloroanilina-β (VECCHIOTTI e MICHETTI)

J, NH_2 → J, $HgC_2H_3O_2$, NH_2

Monoacetato-mercurico-p.jodoanilina

J, NH_2 → $HgC_2H_3O_2$, J, NH_2

Monoacetatomercurico-o-jodo-anilina

Esaminando i diversi composti mercuriati riuniti nella tavola precedente si scorge chiaramente come esista una stretta analogia fra

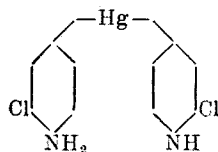
l'andamento dell'azione dell'acetato mercurico sulla p-cloroanilina e quello dell'azione dell'acetato mercurico sulla p-jodoanilina. In ambedue i casi si forma sempre un solo composto monomercuriato avente il gruppo $HgC_2H_3O_2$ nella posizione 2 rispetto al gruppo NH_2; ma mentre il composto mercuriato ottenuto dalla p-cloroanilina dà luogo alla formazione del derivato 2-mercuriobi-o-cloroanilina [6] sopracitato assai stabile, quello prodotto dalla p-jodoanilina non si è potuto studiare data la sua rapida scomponibilità.

Uguale analogia si riscontra nella reazione fra l'acetato mercurico e la o-cloroanilina ed in quella fra l'acetato mercurico e la o-jodoanilina.

Infatti tanto nell'uno quanto nell'altro caso si forma sempre un composto monomercuriato avente il gruppo $(HgC_2H_3O_2)'$ in posizione orto rispetto al gruppo NH_2.

La sola differenza che abbiamo potuto riscontrare sta nel fatto che mentre l'o-cloroanilina sotto l'azione dell'acetato mercurico dà luogo alla formazione di quattro composti mercuriati, che si originano contemporaneamente e dei quali due contengono un solo atomo di mercurio e gli altri due che contengono invece due atomi, l'o-jodoanilina non dà origine che ad un solo composto mercuriato il quale contiene un solo gruppo acetomercurico $(HgC_2H_3O_2)$. Non ci è stato in alcun modo possibile riscontrare la presenza di altri composti contenenti mercurio. Inoltre mentre dal monoacetato-mercurio-o cloroanilina ci è stato possibile preparare un composto 4.mercuriobi-o-cloroanilina [7].

—Hg—

Cl NH_2 NH Cl

che è molto stabile, il monoacetatomercurico-o-jodoanilina produce probabilmente un composto analogo con la differenza però che questo poco dopo che è stato separato dal liquido, nel quale si è formato, mette in libertà grande quantità di jodio scomponendosi completamente.

In una nota successiva, saranno continuate queste ricerche cercando di preparere dalla -o-jodoanilina gli altri tre composti mercuriati analoghi a quelli ottenuti dalla o-cloroanilina e che operando come sopra è stato indicato, non fu possibile preparare.

[6] Questa Gazzetta, 54 (VI), 424 (1924). [7] Questa Gazzetta, 55 (V), 379 (1925).

PARTE SPERIMENTALE.

Monoacetato mercurio-o-jodoanilina.

Gr. 32 di acetato mercurico vennero disciolti in 100 cc. di acqua ed alla soluzione filtrata furono aggiunti 200 cc. di alcool. Alla soluzione, resa limpida mediante aggiunta di alcune gocce di acido acetico venne addizionata una soluzione alcoolica limpida di gr. 22 di 2-jodoanilina in 210 cc. di alcool. Ottenemmo un liquido verdastro scuro che lasciato in riposo per 48 ore lasciò depositare un precipitato bruno che fu separato, filtrando alla pompa, e lavato ripetutamente con acqua distillata.

Allo scopo di purificarlo, sospendemmo il precipitato in acqua, vi aggiungemmo acetato ammonico e ammoniaca, agitammo per lungo tempo e filtrammo ripetutamente fino ad ottenere un liquido completamente incoloro e limpido.

Neutralizzammo il filtrato con acido acetico diluito, che aggiungemmo a poco per volta, evitando riscaldamento ed agitando, col che ottenemmo un precipitato bianco sporco che fu ripurificato per altre due volte operando nello stesso modo. Ottenemmo così una sostanza di colore lievemente giallognolo che fatta cristallizzare dall'alcool dette origine a dei mammeloncini bianchi fondenti a 149°.

Il composto così ottenuto seccato nel vuoto su acido solforico detto all'analisi i risultati seguenti:

trov. %: Hg 41,91 ; J 26,41.

per $C_8H_8O_2JHgN$ calc. : 41,92 ; 26,62.

Idrato monomercurio-o-jodoanilina.

Alcuni grammi di 4-acetatomercurio-2-jodoanilina ben purificata e cristallizzata furono trattati alla temperatura dell'ambiente con una soluzione al 50 % di potassa caustica purissima. Lasciammo digerire per circa 24 ore. Aggiungemmo poi parecchia acqua, filtrammo e lavammo ripetutamente le sostanza con acqua distillata. Cristallizzammo la sostanza dall'alcool ed ottenemmo così dei mammeloncini bianchi che fondono a 152°.

Seccati nel vuoto su acido solforico diedero all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 45,92 ; J 29,13.

per C_6H_6ONJHg calc. : 45,97 ; 29,19.

Joduromonomercurio-o-jodoanilina.

Facemmo reagire una soluzione alcoolica satura all'ebollizione di alcuni grammi di 4.acetatomercurio-2-jodoanilina con una soluzione alcoolica, satura all'ebollizione, di joduro di potassio ed ottenemmo in tal modo un composto costituito da aghettι raggruppati, poco solubili in alcool fondenti 183°

Filtrammo alla pompa, lavammo i cristalli rimasti sul filtro con alcool e li facemmo asciugare nel vuoto su acido solforico.

All'analisi dettero i rìsultati seguenti:

trov. °/₀: Hg 36,57; J 46,42.

per $C_6H_5J_2HgN$ calc. : 36,69; 46,60.

Acetilderivato del 4-monoacetatomercurio-2 jodoanilina.

A circa gr. 3 del 4-monoacetatomercurio-2-jodoanilina, aggiungemmo un leggero eccesso di anidride acetica lasciando reagire per 24 ore. Ottenemmo in questo modo una massa bianca sporca che separammo filtrando il liquido alla pompa e lavammo ripetutamente con acqna distillata.

Il composto è quasi completamente insolubile in acqua ed in alcool anche a caldo non fonde, nè si scompone neppure scaldando ad alta temperatura. Seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i segdenti risultati:

trov. °/₀: Hg 38,39; J 24,42.

per $C_{10}H_{10}O_3JNHg$ calc. : 38,53; 24,47.

Azione dello jodio sopra l'acetilderivato dell'4-acetatomercurio-2-jodoanilina.

Facemmo reagire gr. 5 di acetilderivato dell'4-acetatomercurio-2-jodoanilina con una soluzione di jodio in joduro di potassio fino a che la soluzione rimase permanentemente colorata leggermente in bruno. Lasciammo a riposo per 24 ore dopo di che raccogliemmo su di un filtro una sostanza biancastra che facemmo cristallizzare due volte dall'alcool ottenendo così dei cristalli aghiformi fondenti a 169° analogamente a quelli della 2.4-bijodo-1 acetanilide già preparata da uno di noi (Vec-

chiotti). Seccati nel vuoto su acido solforico dettero i seguenti risultati:

trov. %: 65,53.

per $C_8H_7J_2ON$ calc. : 65,63.

Monoacetatomercurio-p-jodoanilina.

Gr. 32 di acetato mercurio vennero sciolti in 100 cc. di acqua ed a questa soluzione limpida furono aggiunti 200 cc. di alcool in presenza di alcune gocce di acido acetico. Al liquido ben limpido furono aggiunti gr. 22 di p-jodoanilina sciolti in alcool e si lasciò in riposo per circa 48 ore.

Si separò a poco per volta un precipitato bianco sporco cristallino che venne purificato sospendendolo in acqua e aggiungendo poi ammoniaca in presenza di acetato di ammonio. Filtrammo ed al liquido completamente limpido aggiungemmo acido acetico fino a neutralizzazione. Si depositò subito un bel precipitato bianco che fu nuovamente purificato operando nello stesso modo e fu poi fatto cristallizzare dall'alcool. Ottenemmo così dei bellissimi aghetti bianchi fondenti a 179°.

Seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 41,92; J 26,41.

per $C_8H_8O_2JHgN$ calc. : 41.93; 26,62.

Idrato monomercurio-p-jodoanilina.

Alcuni grammi di acetatomercurio-p-jodoanilina vennero spappolati con una soluzione al 50 % di potassa purissima. Dopo aver lasciato digerire per 24 ore, aggiungemmo acqua e filtrammo alla pompa. Separammo in questo modo il composto bianco costituito da cristalli lamellari fondenti a 259°.

Seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati.

trov. %: Hg 45,70; J 29,01.

per C_6H_6ONJHg calc. : 45,97; 29.19.

Joduromonomercurio-p-jodoanilina.

Preparammo una soluzione alcoolica satura all'ebollizione dell'acetato mercurio-p-jodoanilina e ad essa aggiungemmo una soluzione satura di joduro di potassio. Lasciammo in riposo e dopo raffreddamento ottenemmo una sostanza cristallina formata da minutissimi aghi che

separammo dal liquido filtrando alla pompa. Allo scopo di purificarla meglio la facemmo ricristallizzare dall'alcool e avemmo dei bellissimi cristallini aghiformi che non fondano, ma si decompongono a 165°.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. °/₀ : Hg 36,50 ; J 46,19.

per $C_6H_5NJ_2Hg$ calc. : 36,69 ; 46,60.

Acetilderivato dell'acetatomercurio p-jodoanilina.

Gr. 3 di acetatomercurio-p jodoanilina vennero fatti digerire per 24 ore con poca anidride acetica. Ottenemmo una massa biancastra che separata per filtrazione alla pompa, e lavata più volte con acqua, venne cristallizzata dall'alcool etilico, ottenendo così dei lunghissimi aghi fondenti a 205°.

La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

trov. °/₀ : Hg 38,49 ; J 24,37.

per $C_{10}H_{10}O_3NJHg$ calc. : 38,53 ; 24,47.

Azione dello jodio sul derivato acetilico.

Una certa quantità di acetilderivato dell'acetatomercurio-p-jodoanilina fu spappolato in una capsula con una certa quantità di acqua e alla massa liquida aggiungemmo una soluzione di jodio in joduro di potassio, fino a che non avveniva più decolorazione della soluzione jodojodurata e tutto il liquido rimaneva leggermente colorato in bruno. Agitammo a lungo e lasciammo in riposo per 24 ore. Raccogliemmo filtrando alla pompa la massa giallastra che si era depositata sul fondo della capsula, lavammo con acqua e facemmo cristallizzare due volte dall'alcool etilico. Ottenemmo dei magnifici cristalli aghiformi fondenti a 169°.

Seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i seguenti numeri:

trov. °/₀ : J 65,60.

per $C_8H_7ONJ_2$ calc. : 65,63.

Dal punto di fusione e dalla determinazione dello jodio si può stabilire che la sostanza non è altro che la bijodoanilina 1.2.4 preparata da uno di noi [8] come più sopra abbiamo menzionato.

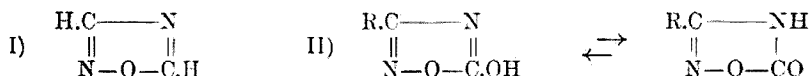
Queste ricerche saranno continuate.

Bologna. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Marzo 1926.

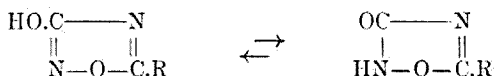
[8] Questa Gazzetta, loc. cit.

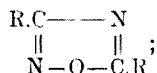
PONZIO G. — Ricerche sulle diossime. - (XXXI).

Dell'azossima (I) (furo-a-b_1-diazolo) sono da tempo conosciuti i 5-idrossiderivati (II):

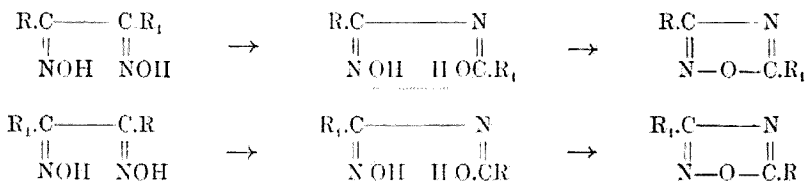
$$\text{I)}\ \begin{array}{ccc} H.C & — & N \\ \| & & \| \\ N—O & — & C.H \end{array} \qquad \text{II)}\ \begin{array}{ccc} R.C & — & N \\ \| & & \| \\ N—O & — & C.OH \end{array} \ \rightleftarrows\ \begin{array}{ccc} R.C & — & NH \\ \| & & | \\ N—O & — & CO \end{array}$$

sulle proprietà dei quali ho già avuto occasione di occuparmi più volte ed in special modo nelle Note XII e XVII [1].

Non sono invece finora mai stati descritti i 3-idrossiderivati:

$$\begin{array}{ccc} HO.C & — & N \\ \| & & \| \\ N—O & — & C.R \end{array} \ \rightleftarrows\ \begin{array}{ccc} OC & — & N \\ | & & \| \\ HN—O & — & C.R \end{array}$$

per quanto, a priori, la loro formazione si dovesse poter facilmente prevedere come una conseguenza della trasposizione di Beckmann applicata alle idrossigliossime R.C(:NOH).C(:NOH).OH. Infatti, mentre per le gliossime bisostituite simmetriche R.C(:NOH).C(:NOH).R la trasposizione di Beckmann, e la successiva eliminazione di una molecola di acqua, conduce sempre, in qualsiasi senso si faccia avvenire, alla medesima azossima:

$$\begin{array}{ccc} R.C & — & N \\ \| & & \| \\ N—O & — & C.R \end{array} ;$$

esiste, per le gliossime bisostituite asimmetriche R.C(:NOH).C(:NOH).R_1, la possibilità teorica di arrivare a due azossime isomere:

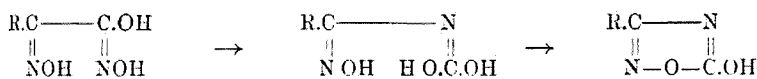
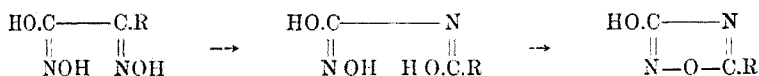
$$\begin{array}{cc} R.C & C.R_1 \\ \| & \| \\ NOH & NOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{cc} R.C & N \\ \| & \| \\ NOH & HOC.R_1 \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} R.C & — & N \\ \| & & \| \\ N—O & — & C.R_1 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} R_1.C & C.R \\ \| & \| \\ NOH & NOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{cc} R_1.C & N \\ \| & \| \\ NOH & HO.CR \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} R_1.C & — & N \\ \| & & \| \\ N—O & — & C.R \end{array}$$

le quali, nel caso speciale delle idrossigliossime R.C(:NOH).C(:NOH).OH, sarebbero la 5-idrossiazossima:

(1) Questa Gazzetta, 53, 507 e 818 (1923).

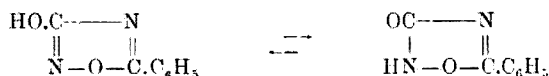
```
R.C——C.OH              R.C————N                  R.C——N
 ||    ||      →        ||      ||          →      ||    ||
NOH   NOH             N OH   H O.C.OH             N—O—C.OH
```

e la 3-idrossiazossima:

```
HO.C——C.R              HO.C————N                 HO.C——N
  ||    ||     →         ||      ||         →       ||    ||
 NOH   NOH             N OH   H O.C.R              N—O—C.R
```

Io ho ottenuto, e descriverò più avanti, la 3-idrossi-5-fenilazossima (3-idrossi-5-fenil-furo-a-b_1-diazolo):

```
HO.C——N                       OC——N
  ||    ||          ⇄          |     ||
 N—O—C.C6H5                  HN—O—C.C6H5
```

e la 3-idrossi-5-benzoilazossima (3-idrossi-5-benzoil-furo-a-b_1-diazolo):

```
HO.C——N                       OC——N
  ||    ||          ⇄          |     ||
 N—O—C.COC6H5                HN—O—C.COC6H5
```

isomere, rispettivamente, della 5-idrossi-3-fenilazossima (5-idrossi-3-fenil-furo-a b_1-diazolo)

```
C6H5.C——N                     C6H5.C——NH
     ||    ||        ⇄             ||     |
    N—O—C.OH                      N—O—CO
```

già conosciuta, e della 5-idrossi-3-benzoilazossima (5-idrossi-3-benzoil-furo-a-b_1-diazolo):

```
C6H5.CO.C——N                  C6H5.CO.C——NH
        ||    ||     ⇄                ||     |
       N—O—C.OH                      N—O—CO
```

non ancora nota.

Le 5-idrossi-$R(C_2N_2O)OH$ e le 3-idrossi-azossime $HO(C_2N_2O)R$ hanno alcune proprietà comuni; e per es., tutte fondono con parziale sublimazione, dànno sali con molti metalli, sono acidi più forti dell'acido carbonico, non si possono nè acetilare nè benzoilare, ecc.; ma si differenziano nettamente fra di loro per il comportamento verso le arilamine primarie $R.NH_2$ ed alla riduzione. Difatti riscaldate con dette basi soltanto le 3-idrossiazossime (e non le 5-idrossi) forniscono diariluree simmetriche $CO(NHAr)_2$; mentre ridotte con fosforo rosso ed acido jo-

didrico soltanto le 5-idrossiazossime (e non le 3-idrossi) si trasformano nelle amidine $R.C(:NH)NH_2$.

Ma in special modo interessante per le ricerche alle quali attendo da parecchi anni (e che credo di avere il diritto di poter proseguire indisturbato) è lo stretto rapporto esistente fra le due serie di idrossiazossime, gli ossidi dei nitrili degli α-ossiminoacidi R.C(:NOH).CNO (*perossidi* delle forme α delle gliossime R.C(:NOH).C(:NOH).H), e gli acidi nitronici R.C(:NOH).C(:NOOH).H, i quali, per semplicità di nomenclatura, considero come derivati dell'acido metazonico H.C(:NOH). C(:NOOH).H. Ed in realtà, per azione dell'idrossido di sodio sull'ossido del nitrile dell'acido fenilossiminoacetico C_6H_5.C(:NOH).CNO ho ottenuto la 3-idrossi-5-fenilazossima $HO.(C_2N_2O)C_6H_5$, la 3-fenil-5-idrossiazossima $C_6H_5(C_2N_2O)OH$ e l'acido fenilmetazonico C_6H_5.C(:NOH). C(:NOOH).H; dall'ossido del nitrile dell'acido benzoilossiminoacetico C_6H_5.CO.C(:NOH).CNO ho ottenuto la 3-idrossi-5-benzoilazossima $HO(C_2N_2O)COC_6H_5$, la 3-benzoil-5-idrossiazossima $C_6H_5.CO(C_2N_2O)OH$ e l'acido benzoilmetazonico C_6H_5CO.C(:NOH).C(:NOOH).H; mentre, come già ho riferito nella Nota XXIX ([2]), dall'ossido del nitrile dell'acido ossiminomalonico COOH.C(:NOH).CNO ho potuto isolare soltanto l'acido carbossilmetazonico COOH.C(:NOH).C(:NOOH).H e dimostrare la formazione di un altro composto il quale, per trattamento con bromo, fornisce dibromogliossima BrC(:NOH).C(:NOH)Br.

Una teoria della reazione fra i nitrilossidi e le basi l'ho già pensata; ma mi riservo di esporla quando avrò ultimato lo studio del comportamento del perossido della forma β della fenilgliossima, iniziato nella Nota XXVII ([3]).

LVII. — **Ossido del nitrile dell'acido fenilossiminoacetico** C_6H_5.C(:NOH). CNO (ossido dell'ossima del cianuro di benzoile).

Gr. 5 di nitrilossido puro ([4]), finamente polverizzato, si introducono in 50 cc. di idrossido di sodio al 5 % raffreddato in ghiaccio, per il che agitando, si ha dapprima una soluzione gialla inodora e poi separazione di cristalli gialli ([5]), i quali a loro volta scompaiono dando un liquido

([2]) Questa Gazzetta, 56, 247 (1926). ([3]) Questa Gazzetta, **55**. 698 (1925).

([4]) I risultati delle mie esperienze sono affatto differenti da quelli ottenuti da Wieland e Semper (Ann., 358, 58 (1907); ma faccio osservare che sulle proprietà dei *perossidi* delle gliossime influisce molto il loro grado di purezza.

Le conclusioni erronee alle quali sono giunti i suddetti Autori (e che discuterò in altra occasione) devono essere attribuite non soltanto al fatto di aver essi impiegato un prodotto impuro, fusibile a 95° anzichè a 112°, ma anche a preconcetti teorici.

([5]) Gli stessi cristalli si separano trattando la soluzione alcoolica del nitrilossido con etilato sodico. Raccolti e lavati con alcool e lasciati seccare all'aria esplodono dopo breve tempo con grande violenza.

torbido con leggero odore di ammoniaca e di carbilamina. Avvenuta questa reazione (che è accompagnata da notevole autoriscaldamento, il quale deve essere assolutamente evitato) si lascia il tutto in riposo per 12 ore alla temperatura ordinaria, dopo di che si ottiene di nuovo una soluzione limpida. Si fa passare una corrente di anidride carbonica fino a saturazione e si agita più volte con etere, il quale estrae una sostanza che cristallizzata dall'alcool si presenta in aghi paglierini fusibili a 123° senza decomposizione [6]. Il liquido (privato dell'etere con una corrente d'aria) si acidifica con acido solforico diluito: precipita una miscela di 3-idrossi-5-fenilazossima e di 3-fenil 5-idrossiazossima, che dopo riposo si raccoglie su filtro e si lava con poca acqua. Al filtrato si aggiunge idrossido di ammonio fino a reazione nettamente basica a quindi acetato di nichel al 20 %, per il che precipita il sale verde chiaro dell'acido fenilmetazonico [7].

La miscela delle due idrossiazossime si scioglie in acqua bollente e si tratta con acetato ramico al 10 % : la 3-idrossiazossima è trasformata in un un sale ramico azzurro chiaro, insolubile, la 5-idrossiazossima rimane inalterata e disciolta. Filtrando subito e concentrando convenientemente il filtrato si ottiene col raffreddamento la *3-fenil-5-idrossiazossima* (3-fenil-5-idrossi-furo-a-b_1-diazolo):

```
C6H5.C——N                 C6H5.C——NH
    ||   ||        ⇄          ||    |
    N—O—C.OH                  N—O—CO
```

in aghi bianchi fusibili a 203-204° con parziale sublimazione:

trov. %: N 17,03.
per $C_8H_6O_2N_2$ calc. : 17,28.

La *3-idrossi-5-fenilazossima* (*3-idrossi-5-fenil-a-b_1-diazolo*)

```
HO.C——N                   OC——N
   ||   ||         ⇄       |    ||
   N—O—C.C6H5              HN—O—C.C6H5
```

messa in libertà dal suo sale ramico per trattamento con con acido solforico o cloridrico diluiti e cristallizzata dall'acqua o dalla ligroina si presenta in lunghi aghi od in prismetti bianchi fusibili a 176° con parziale sublimazione:

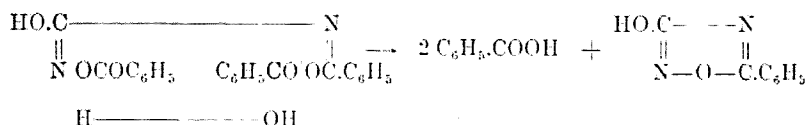
trov. %: N 17,40.
per $C_8H_6O_2N_2$ calc. : 17,28.

[6] Sulla natura di questo composto nulla posso dire, formandosi in quantità estremamente piccola; ad ogni modo, per il suo contenuto in azoto (25 %) escludo che sia *difenilperossido* $C_6H_5(C_2N_2O_2)C_6H_5$. [7] Se impiega troppo idrossido di ammonio il precipitato si forma soltanto dopo qualche tempo.

Essa risulta anche nell' idrolisi del dibenzoilderivato fusibile a 183° che ho ottenuto facendo agire il cloruro di benzoile a 100° sulla fenilidrossigliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$ e del quale nella Nota XXX ([8]) avevo dato soltanto la formola empirica $C_8H_6O_3N_2(COC_6H_5)_2$. Posso ora soggiungere, in base ai concetti esposti nella parte teorica di questo lavoro, che la struttura da attribuirsi a detto dibenzoilderivato è la seguente $HO.C(:NOCOC_6H_5).N:C(OCOC_6H_5)(C_6H_5)$. Si deve infatti ammettere che il cloruro di benzoile provochi dapprima una trasposizione di Beckmann della fenilidrossigliossima:

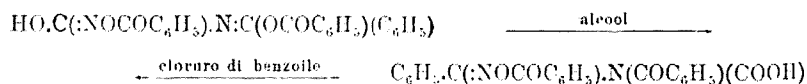
$$\begin{array}{lcl} HO.C \text{———} C.C_6H_5 & & HO.C \text{———} N \\ \;\| \qquad\qquad\quad \| & \longrightarrow & \;\| \qquad\qquad\quad \| \\ NOH \qquad\quad NOH & & NOH \qquad HO.C.C_6H_5 \end{array}$$

e che il composto così risultante venga successivamente benzoilato nel dibenzoilderivato fusibile a 183°, dal quale per idrolisi si ha poi la 3-idrossi-5-fenilazossima:

$$\begin{array}{lcl} HO.C \text{————————} N & & \qquad\qquad\quad HO.C \text{—} \text{—}N \\ \;\| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | & \longrightarrow & 2\,C_6H_5.COOH \;+\; \;\;\| \qquad\quad \| \\ N\;OCOC_6H_5 \qquad C_6H_5CO\;OC.C_6H_5 & & \qquad\qquad\quad N\text{—}O\text{—}C.C_6H_5 \\ \quad H \text{————————} OH & & \end{array}$$

Contemporaneamente si ottiene però anche la 3-fenil-5-idrossiazossima; ma ciò a causa della facilità colla quale detto dibenzoilderivato si isomerizza nel dibenzoilderivato dell'ossima dell'acido benzoilcarbamico $C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5).N(COC_6H_5)(COOH)$, fusibile a 155°, isomerizzazione che ha luogo già per semplice ebollizione con alcool (loc. cit.).

Soggiungerò ancora che il dibenzoilderivato fusibile a 155° può a sua volta essere facilmente e completamente reisomerizzato nel dibenzoilderivato fusibile a 183° per riscaldamento a 100° con cloruro di benzoile ([9]):

$$HO.C(:NOCOC_6H_5).N:C(OCOC_6H_5)(C_6H_5) \xrightarrow{\text{alcool}}$$

$$\xleftarrow{\text{cloruro di benzoile}} C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5).N(COC_6H_5)(COOH)$$

Mentre i procedimenti ora esposti forniscono sempre una miscela delle due idrossiazossime isomere, si ottiene esclusivamente la 3-idrossi-5-fenilazossima facendo agire il bromo sulla soluzione acquosa dell'acido

([8]) Questa Gazzetta. 56, 261 (1926). ([9]) L'azione isomerizzante del cloruro di benzoile si manifesta anche su altre idrossigliossime e sui *perossidi* delle gliossime; su di essa avrò molto da riferire in seguito.

fenilmetazonico $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOOH).H$. Il bromo è infatti rapidamente assorbito a freddo, e quando il liquido assume una colorazione gialla persistente tutto l'acido fenilmetazonico si è trasformato in benzonitrile e nella 3-idrossi-5-fenilazossima. Si fa allora bollire per eliminare il benzonitrile e per concentrare il liquido dal quale per raffreddamento l'azossima cristallizza in aghi bianchi fusibili a 176° con parziale sublimazione.

Riscaldando all'ebollizione per qualche tempo con o-toluidina la 3-idrossi-5-fenilazossima, essa si trasforma in di-o-tolilurea simmetrica $CO(NHC_6H_4CH_3)_2$ che si può isolare trattando il prodotto della reazione con acido cloridrico diluito e che cristallizzata dall'acool si presenta in prismetti bianchi fusibili a 250° con sublimazione [10]:

trov. %: N 11,70.

per $C_{15}H_{16}ON_2$ calc. : 11,66.

Accennerò per ultimo che la 3-idrossi-5-fenilazossima era stata descritta da Gastaldi [11] come fenilidrossifurazano!!!

Acido fenilmetazonico $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOOH).H$. — Il sale di nichel ottenuto nel modo precedentemente indicato, si tratta con acido solforico diluito e si estrae con etere, il quale distillato lascia come residuo l'acido fenilmetazonico che cristallizzato da una miscela di acetone e cloroformio si presenta in aghi appiattiti bianchi fusibili a 166° con sviluppo gassoso:

trov. %: N 15,41.

per $C_8H_8O_3N_2$ calc. : 15,55.

E' discretamente solubile a freddo e molto a caldo in acqua; solubile a freddo in alcool e in acetone; poco solubile in etere e quasi insolubile anche a caldo in benzene, cloroformio e ligroina.

La sua soluzione acquosa dà col cloruro ferrico una intensa colo-

[10] Coll'anilina la 3-idrossi-5-fenilazossima non reagisce; ciò unicamente perchè il suo punto di fusione è troppo vicino al punto di ebollizione della anilina.

[11] Questa Gazzetta, 55, 209 (1925). Un errore così grossolano dimostra la più completa ignoranza della proprietà delle diossime e dei furazani. Infatti tutti sanno che le diossime possono subire anche la trasposizione di Beckmann; e che i furazani fondono a temperatura più bassa dei *perossidi* corrispondenti, e siccome il fenilidrossiperossido $C_6H_5(C_2N_2O_2)OH$ fonde a 133°, era a priori da escludersi che un composto fusibile a 176° potesse essere il fenilidrossifurazano $C_6H_5(C_2N_2O)OH$. Le sesquipedali tabelle con le quali il suddetto Autore ha voluto far venir fuori il fenilidrossifurazano dalla fenilidrossigliossima sono semplicemente insensate; e degli *importanti* composti che egli si vanta di aver *per il primo* ottenuto, uno (l'acido benzoilformidrossamico) era già noto da molti anni e gli altri (il fenilidrossifurazano, le forme α della fenilidrossigliossima e della p-tolilidrossigliossima, ecc.) non esistono!

razione rosso vinosa che scompare per aggiunta di acido cloridrico diluito e non si osserva in presenza di questo.

Per azione del calore si trasforma in 3-fenil-5-idrossiazossima $C_6H_5(C_2N_2O)OH$: basta scaldarlo in un palloncino alla temperatura di fusione e cristallizzare il residuo dell'acqua per ottenere senz'altro l'azossima in aghi bianchi fusibili a 203-204° con parziale sublimazione:

trov. %: N 17,20.

per $C_8H_6O_2N_2$ calc. : 17,28

invece, come già ho detto, trattato con bromo fornisce la 3-idrossi-5-fenilazossima.

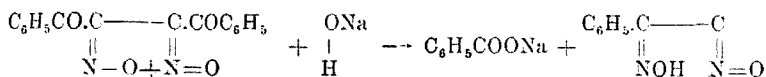
L'acido fenilmetazonico risulta, in quantità variabile e talora soltanto in tracce, per azione della idrossilamina in soluzione acetica sull'acido benzoilformidrossamico $C_6H_5.CO.C(:NOH).OH$ [12] assieme a fenilidrossigliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$ della quale è più solubile nell'acqua e nei solventi organici. Conviene isolarlo dal prodotto della reazione come sale di nichel, secondo il procedimento che ho descritto nella Nota XXX (loc. cit.), poichè il metodo proposto (dopo le mie critiche) da Gastaldi [13], e che consiste nel trattamento della miscela con un eccesso di etilato sodico, oltre ad essere più lungo e complicato dà un prodotto meno puro, fusibile a 177° invece che a 166° ed instabile verso i solventi organici [14]. Dei sali e degli acilderivati dell'acido fenilmetazonico mi occuperò in una prossima Nota.

LVIII. — **Ossido del nitrile dell'acido benzoilossiminoacetico** $C_6H_5.CO.C(:NOH).CNO$. — Questo nitrilossido si origina per azione delle basi sul *dibenzoilperossido* $C_6H_5CO(C_2N_2O_2)COC_6H_5$ (*perossido* della dibenzoilgliossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOH).COC_6H_5$) fusibile a 87°. Adottando per quest'ultimo la seconda delle due formole furossaniche proposte da Wieland e Semper [15]:

```
C6H5CO.C——C.COC6H5              C6H5CO.C——C.COC6H5
      ||       >O          e            ||      ||
      N—O—N                             N—O—N=O
```

avrebbe luogo, con l'idrossido di sodio, la seguente reazione:

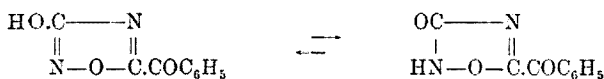
[12] Come già hanno osservato Angeli e Marchetti (R. A. L. (5) **17**, II, 364 (1908), l'acido benzoilformidrossamico non si può avere allo stato puro, bensì sempre colorato da un pigmento rosso. Per cristallizzazione dell'etere, in presenza di una traccia di acido cloridrico, si separa bensì in lamine perfettamente bianche, ma esse non appena raccolte diventano rosee a contatto dell'aria. [13] Questa Gazzetta. **56**, 206 (1925). [14] Che l'acido fenilmetazonico possa essere considerato come forma α della fenilidrossigliossima è assolutamente da escludersi per il suo comportamento verso tutti i reattivi delle diossime. [15] Ann., 358, 36 (1907).

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CO.C & \text{———} & C.COC_6H_5 \\ \| & & \| \\ N-O & \overset{+}{\text{—}} & N=O \end{array} + \begin{array}{c} ONa \\ | \\ H \end{array} \longrightarrow C_6H_5COONa + \begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{———} & C \\ \| & & \| \\ NOH & & N=O \end{array}$$

che mi riservo di discutere quando avrò ultimato lo studio dell'azione del cloruro di benzoile sui *perossidi* in genere.

Gr. 20 di *dibenzoilperossido* puro e finamente polverizzato ([16]), s' introducono in una miscela di cc. 250 di acido acetico al 50 %, gr. 100 di acetato sodico cristallizzato, cc. 250 di alcool e si mantiene il tutto alla temperatura di 30-35°, agitando spesso, per il che il *perossido* poco a poco si scioglie con leggerissimo sviluppo gassoso. Il liquido risultante, di colore appena paglierino, si raffredda in ghiaccio e si neutralizza quasi completamente con idrossido di sodio al 20 %. In tal modo precipita, in aghi giallognoli, il sale sodico della 3-idrossi-5-benzoilazossima (gr. 5-6) che dopo riposo si raccoglie alla pompa e si lava con alcool.

Il filtrato, coll'alcool di lavatura, si tratta con soluzione di acetato ramico al 10 % e si ottiene un precipitato verde, amorfo, costituito dai sali ramici della 3-benzoil-5-idrossiazossima e dell'acido benzoilmetazonico, i quali, raccolti e lavati bene con acqua, si decompongono a freddo con acido solforico al 20 %, per il che l'azossima rimane indisciolta (gr. 1,5-2). Si filtra e dal filtrato mediante soluzione satura di acetato sodico si riprecipita l'acido benzoilmetazonico (gr. 6-7) sotto forma di sale ramico.

3-idrossi-5-benzoilazossima (*3-idrossi-5-benzoil-furo-a-b_1-diazolo*):

$$\begin{array}{ccc} HO.C & \text{———} & N \\ \| & & \| \\ N-O & - & C.COC_6H_5 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{ccc} OC & \text{———} & N \\ | & & \| \\ HN-O & - & C.COC_6H_5 \end{array}$$

([16]) Nella purificazione di questo *perossido* si incontrano difficoltà che gli Autori i quali lo hanno preparato col noto metodo di Hollemann (azione dell'acido nitrico sull'acetofenone) cercarono di eliminare con l'impiego dei più svariati solventi. Io da molti anni opero nel seguente modo, con ottimi risultati. Gr. 10 di acetofenone puro si introducono in 80 cc. di acido nitrico d = 1,40 contenuti in un largo becher, s'aggiungono alcuni cristalli di nitrito sodico, ed avvenuta la reazione (che è molto energica) si lascia il tutto in riposo fino a che alla superfice siasi separata una crosta ben solida, Si decanta il liquido sottostante a questa, ed il prodotto di 10 operazioni si scalda su bagno di acqua bollente con un litro di acqua, agitando. Non appena la massa è fusa si lascia raffreddare (un prolungato riscaldamento provocherebbe una alterazione del prodotto), si decanta il liquido, e si ripete più volte lo stesso trattamento fino a che l'acqua di lavatura sia neutra. La massa solidificata si scalda con 500 cc. di alcool metilico, si filtra per separare una piccola quantità di sostanza insolubile, si aggiungono al filtrato altri 500 cc. di alcool metilico e si mantiene la soluzione alla temperatura di 30-35° fino a che continua la separazione di cristalli del *dibenzoilperossido* (gr. 75).

Il sale sodico ottenuto nel modo sopradetto, si tratta con acido solforico diluito e l'azossima messa in libertà si cristallizza dall'acqua bollente con un po' di carbone animale. La si ha così in fini aghi bianchi splendenti, flessibili, lunghi parecchi centimetri, fusibili a 123-124° con leggerissima decomposizione e parziale sublimazione:

trov. %: C 57,08; H 3,41; N 14,72 14,82.
per $C_9H_6O_3N_2$ calc. : 56,84; 3,16; 14,73.

Criometria in acido acetico: trovato M 188-191; calcolato 190.

E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'acqua (la soluzione ha reazione acida e decompone a caldo i carbonati); solubile a freddo nei comuni solventi organici, eccetto la ligroina nella quale è discretamente solubile a caldo e poco a freddo.

Forma con quasi tutti i cationi dei sali poco solubili, i quali si alterano facilmente ([17]).

Riscaldata all'ebollizione con acido cloridrico concentrato; con soluzione di anidride cromica nell'acido acetico; con acido nitrico d=1,40; con bromo; od, a 100°, con acido solforico concentrato (nel quale è solubile a freddo), non reagisce; per contro è lentamente decomposta a caldo dal permanganato potassico in presenza di acido solforico diluito e rapidamente dalla potassa alcoolica con formazione di acido benzoico e, nel primo caso, di una sostanza di odore pungentissimo che non ho potuto caratterizzare.

E' un po' volatile col vapore d'acqua.

Fatta bollire per qualche tempo con anilina si trasforma in difenilurea simmetrica $CO(NHC_6H_5)_2$, in benzanilide $C_6H_5CONHC_6H_5$ ed in ammoniaca. Versando il prodotto della reazione in acqua acidulata con acido cloridrico, e cristallizzando dall'alcool la sostanza che rimane indisciolta, si ottiene la difenilurea in aghi bianchi fusibile a 239° con sublimazione:

trov. %: N 13.19.
per $C_{13}H_{12}ON_2$ calc. : 13,20.

Dalle acque madri per concentrazione si ha la benzanilide in lamine bianche fusibile a 160°:

trov. %: N 7,24.
per $C_{13}H_{11}ON$ calc. : 7,10.

Reagisce in modo analogo colla o-toluidina formando di-o-tolilurea simmetrica $CO(NHC_6H_4CH_3)_2$, p. f. 250° con sublimazione, e benz-o-toluide $C_6H_5CONHC_6H_4CH_3$, p. f. 143°.

([17]) L'idrossiazossima è invece stabilissima; un campione che ho preparato quattro anni fa, con un altro procedimento, dal cloroisonitrosoacetofenone $C_6H_5.CO.C(:NOH)Cl$, è ancora perfettamente inalterato.

Sale sodico $NaO(C_2N_2O)COC_6H_5.2H_2O$. — Si separa in aghetti appiattiti trattando la soluzione alcoolica della idrossiazossima con etilato sodico od anche con idrossido di sodio acquoso. A 100° diventa anidro.

trov. %: H_2O 14,83; N 13,48; Na 9,47.
per $C_9H_5O_3N_2Na.2H_2O$ calc. : 14,51; 13,20; 9,27.

E' poco solubile nell'acqua a caldo e pochissimo a freddo; quasi insolubile in alcool.

Sale potassico $KO(C_2N_2O)COC_6H_5$. — Preparato come il precedente, si presenta in prismetti paglierini:

trov. %: K 17,17.
per $C_9H_5O_3N_2K$ calc. : 17,14.

E' discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'acqua; pochissimo solubile in alcool.

Sale argentico $AgO(C_2N_2O)COC_6H_5$. — Precipita dalla soluzione acquosa od alcoolica per trattamento con nitrato di argento:

trov. %: Ag 36,25.
per $C_9H_5O_3N_2Ag$ calc. : 36,32.

E' stabile alla luce; insolubile nei solventi organici; solubile nello idrossido di ammonio:

Sale ramico $Cu[O(C_2N_2O)COC_6H_5].H_2O$. — Si separa in laminette splendenti di colore verde azzurro pallido aggiungendo alla soluzione dell'azossima in alcool al 50 % una soluzione acquosa di acetato ramico:

trov. %: Cu 13,53.
per $C_{18}H_{10}O_6N_4Cu$ calc. : 13,89.

E' insolubile nell'acqua, la quale lo altera all'ebollizione.

Sale di anilina $C_6H_5NH_2.HO(C_2N_2O)COC_6H_5$. — Si separa aggiungendo anilina alla soluzione alcoolica dell' idrossiazossima in aghi bianchi fusibili a 135-136° con leggera decomposizione:

trov. %: N 14,74.
per $C_{15}H_{13}O_3N_3$ calc. : 14,84.

E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool, benzene, cloroformio; poco solubile in etere, solubile a freddo in acetone; quasi insolubile in ligroina bollente.

Fenilidrazone $HO(C_2N_2O)C(:N.NHC_6H_5)C_6H_5$. — Si ottiene scaldando la idrossiazossima sciolta in alcool con fenilidrazina ed un po' d'acido acetico. Cristallizzato dall'alcool, si presenta in aghi giallo bruni fusibili a 231-232° con decomposizione e rammollendo qualche grado prima:

trov. %: N 19,92.
per $C_{15}H_{12}O_2N_4$ calc. : 20,00.

E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool, benzene e cloroformio; insolubile in etere e ligroina anche a caldo; solubile a

freddo in acetone. Si scioglie nell' idrossido di sodio e riprecipita inalterato per l'aggiunta di un acido.

3-benzoil-5-idrossiazossima (*3-benzoil-5-idrossi-furo-ab$_1$-diazolo*):

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.C & — & N \\ \| & & \| \\ N-O- & & C.OH \end{matrix} \quad \rightleftarrows \quad \begin{matrix} C_6H_5CO.C & — & NH \\ \| & & | \\ N-O- & & CO \end{matrix}$$

Il prodotto greggio che si ottiene nel modo precedentemente indicato si fa bollire con soluzione diluita di carbonato sodico e la soluzione filtrata si acidifica oon acido solforico. L'azossima che precipita si fa ancora bollire con ligroina e finalmente si cristallizza dall'acqua, dalla quale si separa in lamine bianche splendenti fusibili a 192-193^0 con parziale sublimazione:

trov. $^0/_0$: N 14,77.

per $C_9H_6O_3N_2$ calc. : 14,73.

E' pochissimo solubile a caldo e quasi insolubile a freddo in acqua; quasi insolubile anche a caldo in ligroina; poco solubile a caldo e quasi insolubile a freddo in benzene; discretamente solubile in alcool e in cloroformio; molto solubile in etere e in acetone. Si scioglie nell'acido solforico concentrato senza alterarsi.

La sua soluzione acquosa ha reazione acida e decompone a caldo i carbonati: i suoi sali sono stabili, e quelli dei metalli alcalini sono solubili in acqua ed in alcool. Come acido è più forte dell' isomera 3-idrossiazossima.

Sale sodico $C_6H_5CO(C_2N_2O)ONa$. — Si prepara scaldando l'azossima con soluzione acquosa di carbonato sodico, tirando a secco, riprendendo il residuo con alcool assoluto e svaporando quest'ultimo, per il che la si ottiene in laminette leggermente paglierine:

trov. $^0/_0$: Na 10,83.

per $C_9H_5O_3N_2Na$ calc. : 10,84.

Sale ramico $[C_6H_5CO(C_2N_2O)O]_2Cu.2H_2O$. — Si forma facendo bollire la soluzione acquosa dell'azossima con acetato ramico, per il che si separa in laminette; conviene prepararlo operando in soluzione acquoso-alcoolica ed allora si presenta in prismetti di colore azzurro chiaro:

trov. $^0/_0$: N 11,65; Cu 13,31.

per $C_{18}H_{10}O_6N_4Cu.2H_2O$ calc. : 11,72; 13,31.

E' insolubile nell'acqua e nei solventi organici.

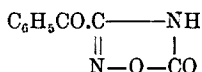
Fenilidrazone $C_6H_5.C(:N.NHC_6H_5)(C_2N_2O)OH$. — Si prepara riscaldando l'azossima con alcool e fenilidrazina e qualche goccia di acido acetico. Cristallizza dall'alcool in laminette giallo brune fusibili a 196^0 con viva decomposizione rammollendo qualche grado prima:

trov. %: N 20,18.

per $C_{15}H_{12}O_2H_4$ calc. : 20,00.

E' poco solubile in etere; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool; poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in cloroformio e benzene; solubile a freddo in acetone; insolubile in ligroina bollente.

Sotto il nome di benzoil-ossi-pseudo-$\alpha\beta'$-furazano, Boeseken, Ross e Lennep ([18]) hanno descritto un composto il quale sarebbe la mia 3-benzoil-5-idrossiazossima nella sua forma lattamica:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.C\text{——}NH \\ \quad\quad\quad\;\; \| \quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\; N{-}O{-}CO \end{array}$$

e risulterebbe per azione dell'etilato potassico sulla 3-benzoil-5-aminoazossima:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.C\text{——}NH \\ \quad\quad\quad\;\; \| \quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\; N{-}O{-}C{:}NH \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{l} C_6H_5CO.C\text{——}N \\ \quad\quad\quad\;\; \| \quad\quad\; \| \\ \quad\quad\quad\; N{-}O{-}C.NH_2 \end{array}$$

da essi chiamata benzoil-imido-$\alpha\beta'$-furazano. I risultati delle mie esperienze permettono di escludere che a detto composto (il quale del resto non fu potuto ottenere allo stato anidro dai citati Autori, ed è molto instabile), si possa attribuire la struttura assegnatagli da Boeseken, Ross e Lennep, poichè la 3-benzoil-5-idrossiazossima, da me effettivamente ottenuta e poc'anzi descritta, ha tutt'altre proprietà ed è stabilissima. Mi sembra inoltre poco probabile che l'etilato potassico possa sostituire un amino gruppo con un ossidrile; ma poichè la 3-benzoil-5- aminoazossima, risulta per azione dell'ammoniaca sul *dibenzoilperossido*, mi riservo di ritornare sull'argomento, cominciando a studiare l'azione dell'etilato potassico sulla più semplice aminoazossima, cioè sul 3-fenil-5-amino-furo-ab$_1$-diazolo $C_6H_5(C_2N_2O)NH_2$.

Acido benzoilmetazonico $C_6H_5CO.C(:NOH).C(:NOOH).H$. — Il sale ramico precipitato con acetato sodico si decompone con acido solforico diluito, si filtra per separare un po' di 5-idrossiazossima e si ripetono più volte gli stessi trattamenti fino a che si ottenga un sale completamente solubile in poco acido solforico diluito. Allora si estrae ripetutamente, ed agitando a lungo, con etere, si secca la soluzione con solfato sodico anidro, si elimina il solvente, e si lava con cloroformio il residuo solido cristallino leggermente giallognolo. Questo si scioglie a

([18]) Rec. Trav. Chim., 31, 202 (1912).

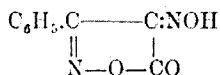
caldo in acido acetico glaciale e si aggiunge cloroformio fino a intorbidamento: in tal modo col raffreddamento si ottiene l'acido benzoilmetazonico in aghi bianchi, splendenti, fusibili a 166°, con sviluppo gassoso, rammollendo qualche grado prima:

trov. %: N 13,22.
per $C_9H_8O_4N_2$ calc. : 13,31.

E' solubile a freddo in alcool, etere, acetone; pochissimo solubile anche a caldo in cloroformio e benzene; insolubile in ligroina.

E' molto solubile in acqua anche a freddo (dalla quale può però essere cristallizzato); la soluzione ha reazione acida e si colora in rosso vinoso con cloruro ferrico, ma la colorazione scompare aggiungendo acido cloridrico diluito e non si forma in presenza di questo.

Sciolto in acqua e riscaldato per qualche tempo a 30-40° con cloridrato di idrossilamina ed acetato sodico si trasforma in ossiminofenilisossazolone:

```
C6H5.C———C:NOH
     ||    |
     N—O—CO
```

reazione la quale, come ha dimostrato Alessandri ([19]), è caratteristica per i composti nitronici. Infatti, aggiungendo acetato di nichel, si ha un precipitato giallo bruno, il quale decomposto con acido solforico diluito fornisce una sostanza che cristallizza dall'acqua in lamine incolore costituite dal monoidrato del suddetto isossazolone. Le lamine seccate nel vuoto fino a peso costante ingialliscono e si trasformano nel composto anidro fusibile a 150° con sviluppo gassoso conforme ai dati di Guinchard ([20]):

trov. %: N 14,83.
per $C_9H_6O_3N_2$ calc. : 14,73.

Dei sali e degli acilderivati dell'acido benzoilmetazonico, mi occuperò in una prossima Nota. Più tardi riferirò sul suo comportamento verso l'idrazina e le idrazine sostituite, mediante le quali risultano gli stessi prodotti che ho ottenuto quattro anni fa col Dott. Ruggeri dal composto dell'anidride acetica col *dibenzoilperossido* ([21]).

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1926.

([19]) Questa Gazzetta, 55, 729 (1925). ([20]) Ber., 32, 1737 (1899). ([21]) La pubblicazione di queste ricerche è stata appositamente rinviata per poterle coordinare con altre in corso sui *perossidi* in genere.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

NASINI Raffaello. — Il contributo di Stanislao Cannizzaro allo sviluppo del concetto di valenza ([1]).

[Dal volume Stanislao Cannizzaro. *Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita - Roma, Associaz. Ital. di Chimica Gen. ed Applicata, 1926].*

Nessuno di coloro che si occupano del sorgere e dello sviluppo della teoria della valenza accenna, salvo l'eccezione di cui tra poco diremo, all'avere ad essa contribuito il Cannizzaro con la sua riforma. Anche nelle opere che trattano ex professo della valenza, e che ad essa sono intitolate, del contributo del Cannizzaro non si parla. Pel solito, dopo avere accennato alle idee del Gerhardt e del Williamson e alla Memoria fondamentale del Frankland, fondatori della valenza e delle deduzioni relative affermano essere il Kekulé, il Couper, e l'Odling. Del rimanente il Kekulé si attribuisce da sè questo merito quando nel 1864 nella sua Nota « Sur l'atomicité des éléments » ([2]) a proposito di una pubblicazione del Naquet dice « Je crois mon devoir d'intervenir dans le débat, d'autant plus que c'est moi, si je ne me trompe, qui ai introduit en chimie la notion d'atomicité des éléments ... ». E più oltre « La théorie de l'atomicité est donc une modification que j'ai cru pouvoir apporter à la théorie atomique de Dalton, et l'on comprend ainsi que, dans ma manière de voir, l'atomicité est une propriété fondamentale de l'atome, propriété qui doit etre constante et invariable comme le poids de l'atome lui même ».

Da un certo punto di vista la questione sembrerebbe non fosse dubbia. Sino a che si era incerti sugli equivalenti degli elementi non si poteva parlare della valenza di essi; e la valenza, per lo stesso elemento, sarebbe stata diversa a seconda della notazione adottata: l'ossigeno per alcuni veniva ad essere monovalente, per altri bivalente, e

([1]) Dopo che avevo già scritto quanto precede ho trovato che in un discorso inaugurale del Prof. Giovanni Campani, letto nel novembre 1874 nell'Aula Magna dell'Università di Siena, col titolo « L'odierno concetto chimico dei corpi » è riconosciuta chiaramente al Cannizzaro la sua contribuzione alla teoria della valenza, con le seguenti parole:

« I lavori che stabilirono nettamente la nozione della diversa capacità di combinazione degli atomi e che hanno perciò inaugurata una nuova e importantissima fase nella scienza vi furono quelli del Cannizzaro e del Kekulé comparsi entrambi nel 1858 ». ([2]) Compt. rend. 58, 510.

così per i metalli alcalini terrosi, ecc. Fu solo quando, mercè la riforma del Cannizzaro, il peso atomico assurse all'altezza di nna vera e propria costante fisica e chimica, da stabilirsi in modo non arbitrario, ma ben determinato, che si potè parlare rigorosamente della valenza degli elementi, trasportando il concetto, già ammesso nella scienza, della valenza dei radicali composti ai radicali semplici o elementi. Ed infatti la valenza non si potè affermare che nel 1858, quando le idee cannizzariane, ormai mature, si affermavano più o meno esplicitamente, più o meno tacitamente. Ma la questione non è questa; è invece di stabilire se realmente il Cannizzaro si occupò della valenza, e se egli se ne occupò più o meglio di coloro che di questa teoria sono ormai reputati i fondatori.

Un solo accenno al contributo dei Cannizzaro nello stabilire la teoria della valenza si trova nello scritto *Cannizzaro Memorial Lecture* di Sir W. A. Tilden, pubblicato nelle « Transactions of the Chemical Society » ([3]) riportato poi, quasi integralmente, nel libro del Tilden stesso « Famous Chemists ». A p. 1690 di quel volume delle Transactions il Tilden, dopo aver parlato a lungo del Sunto, così si esprime. « Un poco più innanzi il Cannizzaro giunge molto vicino alle moderne idee sulla valenza quando discute sulla capacità di saturazione dei differenti atomi. Riferendosi ai radicali biatomici come quelli che, non essendo divisibili, sono equivalenti a due di idrogeno o a due di cloro, egli passa a mostrare che (e qui il Tilden riporta le parole testuali del Cannizzaro nella lettera al De Luca) « il cacodile $C_2\ H_6\ As$, il metile CH_3, l'etile C_2H_5 e gli altri radicali omologhi ed isologhi sono, come l'atomo di idrogeno, monoatomici e, come questo ultimo, non possono da loro soli fare una molecola, ma devono associarsi ad un altro radicale monatomico sia semplice, sia composto, sia della medesima sia di diversa natura, e che l'eterene $C_2\ H_4$, il propilene $C_3\ H_6$, sono radicali biatomici analoghi ai radicali dei sali mercurici e dei ramici e a quelli dei sali di zinco, piombo, calcio, magnesio, ecc. e che questi radicali fanno, come l'atomo di mercurio, da loro soli una molecola ».

« L'analogia tra i sali mercurici e quelli dell'eterene e propilene non è stato notato, per quanto sappia, da alcun altro chimico ». (Sunto: pag. 37 del volume citato più avanti « Scritti »).

Questo era, per quanto io conosca, tutto quello che si attribuì, sino al 1924, al Cannizzaro nella costruzione e della teoria della valenza: vedremo più tardi come il brano riportato dal Tilden non è il più significativo a questo proposito e ben altre affermazioni e vedute del

([3]) 106, 1677 (1912).

Cannizzaro ci sono nel « Sunto » che mostrano la sua partecipazione alla fondazione della dottrina.

Ma in un recente libro, nel libro assai interessante di F. D. Main Smiht « Chemistry and atomic Strueture » ([4]) si rivendica addirittura al Cannizzaro la priorità della teoria della valenza contro il Kekulé. Questa affermazione credo che imponga a un italiano, e ad un allievo del grande Maestro, di intervenire nella questione per stabilire nettamente come stanno le cose. Riporto i brani più importanti del libro del Main Smiht relativi all'argomento.

Dopo aver parlato della celebre Memoria del Frankland « A New Series of organic Compounds containing Metals », della teoria dei tipi del Gerhardt, egli parla della Memoria del Kekulé del 1857, colla quale, dice il Main Smiht, il Kekulé propone un nuovo tipo di composti, il metano. E segue poi (pag. 41).

« Nel 1858 il Cannizzaro pubblicò il suo celebre Sunto di un corso di Filosofia chimica, col quale non solo stabilì l'ipotesi di Avogadro e la vera distinzione tra pesi equivalenti, atomiei e molecolari, ma dimostrò l'esistenza di radicali poliatomici tra gli atomi semplici, estendendo così il concetto del Gerhardt della atomicità, o capacità di saturazione, dalla chimica organica alla inorganica. Egli dimostrò che l'idrogeno, il potassio, il sodio, il litio, l'argento, l'atomo rameoso ed il mercurioso erano radicali elettropositivi, monoatomici, univalenti; che gli alogeni cloro, bromo, jodio erano radicali elettronegativi monoatomici, che lo zinco, il piombo, il magnesio, il calcio, ecc. erano radicali elettropositivi biatomici bivalenti, e l'ossigeno, lo zolfo, il selenio e il tellurio erano radicali elettronegativi biatomici, e inoltre che esistono atomi che sono equivalenti a tre o più atomi d'idrogeno o di cloro ».

« Nello stesso anno il Kekulé propose, indipendentemente con tutta probabilità, una teoria della poliatomicità praticamente identica con quella del Cannizzaro, quantunque non ci sia da dubitare che le vedute del Cannizzaro fossero state da lui sviluppate e fatte conoscere ai suoi studenti alcuni anni prima che le idee del Kekulé prendessero forma, come appare evidente dalla non chiara Nota (ambiguous Paper) del Kekulé sul tipo metano, dell'anno precedente ». E più oltre:

« Quasi simultaneamente alla pubblicazione della teoria del Kekulé sulla poliatomicità, Couper pubblicò una Memoria nella quale egli stabilì, per i composti, delle formule basate su quella che egli chiamò « affinità elettiva, e affinità di grado degli atomi, identica questa con l'atomicità (valenza) del Cannizzaro e del Kekulé ».

([4]) London, Ernest Benn Lidt. (1924).

E più oltre (pag. 57) si afferma che la teoria del Liebig sugli acidi polibasici del 1838, il tipo acqua del Williamson del 1850, la teoria del Frankland del 1852 sulla capacità di combinazione degli atomi, e la teoria del Gerhardt sui tipi semplici del 1853 prepararono (paved) la strada alla teoria della atomicità o valenza del Cannizzaro, del Kekulé e del Couper del 1858; e, in pochi anni, definite valenze furono assegnate a tutti gli elementi conosciuti.

Ora, per amor del vero, io debbo confessare che a me sembra che il Main Smith abbia confuso tra le due Memorie del Kekulé.

In quella del 1857 « Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale » (5) si dice esplicitamente (pagina 132):

« Die Molecüle der chemischen Verbindungen bestehen aus einer Aneinderlagerung von Atomen.

. . . .

Die Elemente zerfallen in der Beziehung in drei Hauptgruppen:

1) Einbasisch oder einatomige (I) z. B. H., Cl.; Br, K.
2) Zweibasische oder zweiatomige (II) » » O, S;
3) Dreibasische oder dreiatomige (III) » » N, P, As.

E in nota a piè di pagina:

Der Kohlenstoff ist, wie sich leicht zeigen lässt, und worauf ich später ausführlicher eingehen werde, wierbasisch oder vieratomig d. h. 1 Atom Kohlenstoff C = 12 ist äquivalent 4 At. H.

Die einfachste Verbindung des C mit einem Element der ersten Gruppe, mit H oder Cl z. B. ist daher CH_4 und CCl_4.

Nella Memoria del 1858. « Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs » (6) si parla sopra tutto della concatenazione degli atomi di carbonio; e per questa parte non vi è dubbio che si deve al Kekulé l'avere introdotto questo concetto fondamentale, che è stato di tanta importanza per lo sviluppo della chimica.

Come dice il Main Smith, è certo a ritenersi che il Cannizzaro prima del 1858, ossia dal 1856, quando cominciò a insegnare a Genova, avrà parlato della valenza degli elementi, esponendo quelle idee, quei concetti che poi furono concretati e resi pubblici col Sunto. Ma il primo che parlasse in modo esplicito della valenza degli elementi, per quanto in forma incompleta, e non dei radicali, mi pare che resti senza dubbio il Kekulé.

(5) Ann., 104, 129 (1857). (6) Ann., 106, 179 (1858).

Ma vediamo realmente quale contributo il Cannizzaro abbia portato *alla* teoria: ci persuaderemo che il modo di trattare la questione, la chiarezza e la generalità della esposizione fa pendere la bilancia in favore del Cannizzaro, anche se di qualche mese fu preceduto dal Kekulé, materialmente, nella pubblicazione della Memoria.

La modestia del Cannizzaro, come sempre, gli impedì di rivendicare, e allora e più tardi, la grande parte da lui presa alla costituzione della teoria, forse perchè riconobbe che altri, un po' prima di lui, avevano parlato di trasportare il concetto di valenza dei radicali agli elementi.

Egli infatti discorrendo del Gaudin, il quale chiamò monoatomica la molecola di mercurio e biatomica quella dell'idrogeno, dice: « Io però debbo evitare l'uso di questi aggettivi in questo senso tanto proprio, perchè oggi sono stati impiegati, come tu sai, in un senso ben diverso, cioè per indicare la diversa capacità di saturazione dei radicali » ([7]). E più oltre, a proposito della capacità di saturazione, nel brano che più sotto riporteremo per esteso, viene detto: « Queste espressioni non sono nuove alla scienza ed or non si fa che estenderle dai composti di secondo ordine a quelli di primo ordine ». E qui è dubbio se egli intenda che tale estensione si era già fatta da altri o che egli per il primo la facesse.

Riporto alcuni brani del « Sunto » che mettono in evidenza come chiaramente il Cannizzaro fosse entrato nel concetto della valenza degli elementi e come egli ammettesse le valenza variabile ([8]).

« Dopo aver dimostrato la costituzione dei cloruri corrispondenti agli ossidi contenenti un atomo d'ossigeno, rimandando a un'altra lezione lo studio degli altri cloruri, mi fermo a definire ciò che io intendo per capacità di saturazione dei vari radicali metallici ».

« Comparando la costituzione delle due specie di cloruri si osserva che un atomo di metallo or è combinato ad un atomo di cloro, or a due: esprimo ciò dicendo che nel primo caso l'atomo di metallo equivale ad 1 d'idrogeno, nel secondo a 2. Così a ragione d'esempio, l'atomo di mercurio, come è nel calomelano, equivale ad 1 d'idrogeno, come è nel sublimato equivale a 2: gli atomi di potassio, sodio, argento, equivalgono ad 1 d'idrogeno, gli atomi di zinco, di piombo, di magnesio, di calcio, ecc. a 2. Or si osserva dallo studio di tutte le reazioni chimiche che il vario numero di atomi dei vari corpi che si combinano

([7]) Nella lettera al De Luca. « Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica di S. Cannizzaro », Palermo, Tip. Lo Statuto, pag. 24 (1956). ([8]) « Scritti ecc. », pag. 35.

ad una medesima quantità di cloro si combinano altresì ad una medesima quantità sia d'ossigeno, sia di zolfo, sia d'altro corpo, e viceversa. Così se, a cagione d'esempio, la medesima quantità di cloro che si combina ad un solo atomo sia di zinco, sia di piombo, sia di calcio, ecc. si combina a due atomi sia d'idrogeno, sia di potassio, sia d'argento, anche la stessa quantità d'ossigeno o di qualsiasi altro corpo che si combina ad un solo atomo dei primi si combinerà a due dei secondi. Ciò dimostra che la proprietà che hanno i primi di equivalere a 2 dei secondi dipende da una cagione inerente sia alla loro natura medesima, sia allo stato in cui si pongono combinandosi. Questa equivalenza costante la esprimiamo dicendo che ogni atomo dei primi ha una capacità di saturazione doppia che ognuno dei secondi. Queste espressioni non sono nuove nella scienza, ed or non si fa che estenderle dai composti di secondo ordine a quelli di primo ordine ».

« Per le medesime ragioni che i chimici dicono prendere l'acido fosforico varie capacità di saturazione senza mutare di composizione, può anche dirsi prendere l'atomo del mercurio e quello del rame, capacità di saturazione diverse, secondo che si trovano nei protocloruri e nei deutocloruri ... ».

« Per la medesima ragione che diciamo esservi tre modificazioni diverse dell'acido fosforico, combinato a varie basi, così possiamo anche dire esservi due modificazioni diverse dello stesso radicale mercurio o rame; chiamo radicale mercurioso e ramoso quello dei protocloruri e dei sali corrispondenti, radicale mercurico e ramico quello dei deutocloruri e dei sali corrispondenti ».

« Per esprimere le varie capacità di saturazione dei vari radicali io le comparo a quelle dell'idrogeno o dei corpi alogeni che sono elettropositivi. Un atomo d'idrogeno è saturato da uno di corpo alogeno e viceversa. Esprimo ciò dicendo che il primo è radicale elettropositivo monoatomico ed il secondo radicale elettronegativo monoatomico: sono anche radicali monoatomici elettropositivi il potassio, il sodio, il litio, l'argento e i radicali mercurioso e ramoso. Sono poi radicali biatomici quelli che, non potendosi dividere, pur equivalgono a 2 d'idrogeno o a 2 di cloro; tra gli elettropositivi vi sono tutti i radicali metallici dei sali mercurici e ramici, di quelli di zinco, di piombo, di magnesio, di calcio, ecc., e tra gli elettronegativi l'ossigeno, il zolfo, il selenio e il tellurio, cioè i corpi amfidi ».

« Vi sono poi dei radicali che equivalgono a 3 o più atomi d'idrogeno o di cloro dei quali io rimando lo studio a più tardi » (pag. 37).

E finalmente:

« Per iscoprire la capacità di saturazione di un radicale conviene incominciare l'esame di quella molecola in cui esso è combinato ad un radicale monoatomico: così pei radicali elettronegativi incomincio ad esaminare i composti con l'idrogeno o un altro radicale elettropositivo monoatomico, e, viceversa, pei radicali elettropositivi ne esamino i composti col cloro, col bromo, coll'iodio. Quei radicali elettronegativi che fanno una molecola con un solo atomo d'idrogeno sono monoatomici; quelli che si combinano con 2 d'idrogeno sono biatomici e così via via. Viceversa i radicali elettropositivi sono monoatomici se si combinano ad un solo atomo di corpo alogeno, biatomici se a due ».

La teoria della valenza appare esposta colla più grande chiarezza ed estensione nella « Lezione sulla teoria atomica fatta nella R. Università di Genova nel 1858 » pubblicata nella « Liguria Medica » nei numeri 5 e 6 del 1858 e riportata a pag. 57 degli « Scritti ».

Riporto alcuni brani di questa lezione (pag. 61 degli « Scritti »):

« Esaminando e comparando il numero di atomi esistenti nelle molecole che si convertono le une nelle altre per sostituzione, si scopre che gli atomi dei vari elementi, o qnei loro gruppi che ne fan le veci hanno una diversa capacità di saturazione, la quale conservano nelle reciproche sostituzioni. Così, a cagione d'esempio, un atomo d'ossigeno tende costantemente a fare composti stabili con tutto ciò con cui si combinano due atomi distinti di cloro; cioè un atomo d'ossigeno equivale a due di cloro, ed un atomo d'azoto vale per tre di cloro. Per una simile ragione diciamo che mentre un atomo di potassio o d'argento equivale ad uno d'idrogeno, un atomo di piombo e di zinco, come sono nei sali, equivalgono a due d'idrogeno ».

« Compariamo la varia capacità di saturazione dei vari atomi a quella dell'idrogeno o del cloro, secondo che fanno da elemento elettropositivo ed elettronegativo. Un atomo d'idrogeno satura uno di cloro, cioè questi due corpi si combinano atomo ad atomo facendo l'acido cloridrico. Esprimiamo questa tendenza che ha l'atomo d'idrogeno di combinarsi ad un solo di cloro, dicendo che esso è elettropositivo monoatomico, viceversa l'atomo di cloro dicesi essere elettronegativo monoatomico. Diciamo poi che l'atomo d'ossigeno è elettronegativo biatomico, e quello d'azoto triatomico, per esprimere che l'uno tende a combinarsi con due atomi d'idrogeno e l'altro con tre; cioè che il primo equivale a due atomi di cloro ed il secondo a tre. Viceversa dicendo che l'atomo di potassio è monoatomico elettropositivo e quelli di zinco e piombo biatomici, esprimiamo la loro capacità di saturazione, ossia il numero di atomi d'idrogeno a cui equivalgono ».

E più oltre (pag. 62 degli « Scritti »):

« La varia capacità di saturazione degli atomi o dei radicali che ne fan le veci rende ragione perchè spesso, mutando uno dei componenti delle molecole composte, un certo numero di loro si riuniscono in una sola. Se, a cagione d'esempio, si vuole sostituire il cloro dell'acido cloridrico con l'ossigeno, siccome ogni atomo di quest'ultimo equivale per la sua capacità di saturazione a due di cloro, così bisogna che l'idrogeno contenuto in due molecole d'acido cloridrico si riunisca in una sola quando il cloro viene sostituito dall'ossigeno; viceversa un atomo di zinco, equivalente a due d'idrogeno, agendo sull'acido cloridrico, bisogna che due molecole di quest'ultimo si riuniscano per fornire i due atomi di cloro che sono necessari per saturare l'atomo di zinco ».

Da tutto quello che ho esposto, dall'esame di quello che scrisse il Cannizzaro nel 1858, appare evidente che i concetti suoi erano ben più larghi, più organici di quelli del Kekulé. Il Cannizzaro ammetteva esplicitamente la polivalenza degli elementi e poichè, nella lista dei composti da lui riferita, dà la densità allo stato gassoso delle combinazioni del boro, del silicio, e quella del metano colle formule attuali, non v'è dubbio che egli parlava nelle sue lezioni anche di elementi tri- e tetravalenti, mentre il Kekulé nel 1857, quasi timidamente, attribuiva al carbonio la tetravalenza. Inoltre nella Memoria del Kekulé, nell'elenco degli elementi non compaiono, tra i bivalenti, che alcuni metalloidi, mentre il Cannizzaro ammise la bivalenza, da lui per la prima volta affermata e dimostrata, dei metalli, senza il quale concetto tutta la teoria sarebbe stata assai monca. Inoltre è da mettersi in evidenza che il Cannizzaro insegnò anche come si doveva procedere per determinare la valenza dei singoli elementi, e di tutto questo nessun accenno si trova nelle Memorie del Kekulé del 1857 e del 1858. Come sempre, il Cannizzaro tutto espose con grande lucidità ed in modo completo, cosicchè ben poco vi è da cambiare a quello da lui scritto.

È veramente da meravigliare che, non ostante la sua evidente partecipazione al grande edificio della teoria della valenza, l'opera del Cannizzaro, sotto questo punto di vista, fosse presso che ignorata. La ragione principale credo sia stata che il « Sunto » si proponeva come fine principale e immediato, quello di giungere a un sistema di pesi molecolari e atomici che fossero d'accordo con tutte le esigenze della chimica e con la regola di Avogadro e con le altre costanti fisiche, cosicchè pesi molecolari e atomici potessero stabilirsi in modo sicuro e non arbitrario: quindi specialmente da questo lato la teoria del Cannizzaro fu conosciuta ed apprezzata. Della valenza nel « Sunto » si parla, è vero, estesamente e rigorosamente, ma in modo che può sem-

brare incidentale, mentre il Kekulé e gli altri alla valenza intitolarono le loro Memorie. A questo si aggiunga che il Cannizzaro mai rivendicò a sé la sua contribuzione, a dir poco, a questa dottrina: nè allora, nè dopo. E questo spiega l'oblio in cui era caduta la sua evidente partecipazione, oblio nel quale sarebbe rimasta, senza il richiamo così preciso del Main Smith, richiamo, sia pure, secondo il mio apprezzamento, nelle particolarità non esatto.

Concludendo: tra i fondatori della valenza degli elementi deve figurare in principalissima linea il nome del Cannizzaro, anche se il Kekulé lo precedette, di qualche mese, nella pubblicazione in cui si affermava che gli elementi, come i radicali complessi, possono avere valenza diversa. E deve figurare per queste ragioni: 1) perchè senza la riforma cannizzariana il concetto di valenza non poteva prendere, per lo meno, la precisione e l'universalità che doveva assumere: fu solo quando il peso atomico divenne una vera costante fisica, che si potè parlare seriamente di questa proprietà dell'atomo; 2) perchè il Cannizzaro esplicitamente ammise la polivalenza degli elementi non limitata a tre, ma estesa a quattro e più; 3) perchè questo concetto di valenza egli applicò ai vari metalli, oltre a quelli alcalini; 4) perchè insegnò anche, in modo preciso, come si doveva procedere per stabilire la valenza degli elementi.

Parlando quindi della valenza degli elementi si dovrà dire che questa teoria è stata fondata, quasi contemporaneamente e in modo indipendente, tra il 1857 e il 1858, dal Cannizzaro, dal Kekulé e dal Couper. Mi auguro che coloro che avranno da trattare di tale argomento, e specialmente gli storici della chimica, daranno al nostro Grande il posto, che è di suo diritto, anche tra i fondatori della teoria della valenza.

ROLLA L. e PICCARDI G. — Potenziale di ionizzazione e sistema periodico degli elementi.

I.

Il volume atomico (o più precisamente il volume dell'atomo grammo, $v = \frac{\text{peso atomico}}{\text{densità}}$), è una grandezza perfettamente capace di dimostrare la periodicità generale del sistema degli elementi e di confermare l'esistenza e la distribuzione dei grandi periodi.

Questa proprietà del volume atomico appare immediatamente dall'esame della curva di Lothar Meyer. Peraltro, dallo stesso esame resulta anche che tale volume atomico non è in così stretta relazione con il carattere chimico e con le proprietà degli elementi, da definire in certo modo questo carattere e questa proprietà. Inoltre nessuna relazione sembra esistere fra il volume atomico e la struttura atomica quale la si immagina oggi in seguito allo studio Röntgen-spettrografico del nucleo.

Tutto questo dimostra che effettivamente il volume atomico, così come è stato definito, ben poco à che vedere col volume dell' atomo reale.

Infatti può avvenire che anche in uno stesso periodo del sistema, elementi, di proprietà chimiche diversissime quali un alogeno ed un alcalino terroso, presentino eguali volumi atomici, contrariamente a quanto si dovrebbe ammettere, per considerazioni teoriche e fatti sperimentali, se il volume atomico rappresentasse effettivamente il volume dell'atomo reale.

Aggiungiamo poi che la determinazione sperimentale del volume atomico viene fatta sempre in base alla densità di sostanze, elementari o complesse allo stato solido, stato in cui l'atomo non è mai sottratto alla influenza degli atomi vicini, siano essi della stessa specie o di specie diversa.

Da tutto ciò consegue che la curva di Lothar Meyer non può rappresentare che molto qualitativamente e quindi imperfettamente il sistema degli elementi,

Altre curve costruite con altre grandezze: logaritmo del volume atomico, densità, coefficiente di compressibilità atomica, inverso della temperatura assoluta di fusione ecc., avendo tutte un andamento « parallelo » a quella dei volumi atomici, non possono rappresentare in miglior maniera di quella, il sistema degli elementi.

La curva costruita coi « diametri caratteristici degli atomi » ottenuti dal Bragg [1] studiando la diffrazione dei raggi X sulle sostanze cristalline, malgrado l'arbirarietà delle ipotesi fatte per definitire tali diametri [2] e le grandissime difficoltà sperimentali che possono renderne piuttosto incerti i valori, rappresenta sotto il nostro punto di vista un notevole progresso sulle curve sopra citate.

Infatti il diametro caratteristico (benchè non sia stato determinato per tutti gli elementi noti), dimostra perfettamente, come il volume atomico e le altre grandezze di cui sopra, la periodicità generale degli elementi e la esistenza e la distribuzione dei grandi periodi; inoltre il suo valore numerico appare molto sensibilmente in relazione con la struttura atomica e con le proprietà degli elementi.

Questo fatto importantissimo non è sfuggito a Sir J. J. Thomson (The electron in Chemistry, London - 1923), che di tale relazione, che à carattere quantitativo, si è valso per calcolare il valore potenziale di ionizzazione di alcuni elementi, mediante i valori determinati del Bragg, secondo certi modelli atomici da lui immaginati.

Peraltro bisogna osservare che anche il diametro caratteristlco, venendo determinato su atomi facenti parte di un reticolo cristallino, non può eappresentare molto esattamente il vero diametro atomico. (Infatti il Bragg dà diversi diametri secondo i diversi stati di valenza di un elemento).

Probabilmente si deve a questo fatto se la relazione sopra accennata appare piuttosto imperfetta.

Nell'elencare queste curve non possiamo passare sotto silenzio, per il grande interesse che può presentare dal punto di vista chimico, quantunque esuli alquanto dalle nostre considerazioni presenti, la curva dei volumi ionici di H. Grimm [3]. Il volume ionico rappresenta il volume degli ioni, positivi o negativi che ànno una configurazione tipo gas nobile; p. es.: Mg^{++}, Na^{+}, F^{-}, O^{--} (tipo Ne); Ca^{++}, K^{+}, Cl^{-}, S^{--} (tipo Kr); Sr^{++}, Rb^{+}, Br^{-}, Se^{--} (tipo Xe) ecc. Questa grandezza, che è caratterisiica delle combinazioni elettropolari allo stato cristallino, presenta notevoli vantaggi dai punti di vista teorico e sperimentale.

[1] *W. L. Bragg*, Nature **105**, 309-331 (1920); Phil. Mag. (9), **40**, 169-189 (1920).
[2] Il Bragg assimila l'edificio cristallino ad un sistema di sfere tangenti (rappresentanti gli atomi) e suppone per ogni elemento il diametro della sfera, che ne rappresenta l'atomo, sia costante in tutti i cristalli nei quali entra a far parte l'elemento stesso. Inoltre, ipotesi principale, egli suppone che per i diametri di tali sfere valga la legge di addività. [3] *H. Grimm*, Zeitsehrift f. physik Chemie, **98**, 353 (1921); **102**, 141 (1922).

Per rappresentare il sistema degli elementi in modo non soltanto quantitativo, occorre considerare una grandezza che dipenda esclusivamente dalla struttura dell'atomo e che si possa determinare sperimentalmente sull'atomo isolato nel senso assoluto della parola, ossia sull'atomo libero di disporre le schiere dei propri elettroni secondo le sole forze attrattive e repulsive interne.

Una grandezza che possiede queste qualità è il potenziale di ionizzazione, ossia la differenza di potenziale (in volta) che misura l'energia necessaria per portare un elettrone (ossia una carica elettrica pari a $4,774.10^{-10}$ unità elettrostatiche) dall' orbita fondamentale dell' atomo all'infinito.

Infatti esso, per la stessa definizione, non può dipendere che dalla costituzione dell'atomo e sperimentalmente, esso, non può essere determinato che su elementi allo stato di gas monoatomico, stato in cui gli atomi sono evidentemente liberi da qualsiasi azione di valenza o di reticolo.

Esamineremo alcune proprietà della curva dei potenziali di ionizzazione e mostreremo come i valori di questo potenziale, oggi conosciuti, si accordino bene con la struttura atomica e con le proprietà chimiche degli elementi.

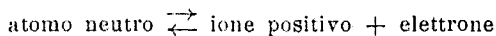
II.

Per determinare il potenziale di ionizzazione (ossia la differenza di potenziale che misura l'energia critica necessaria per strappare un elettrone dall'orbita fondamentale dell'atomo e sottrarlo completamente all'azione dell'ione positivo restante) esistono vari metodi.

Si può infatti determinare questo potenziale deducendone il valore direttamente dai limiti delle serie spettrali, oppure bombardando con elettsoni di velocità nota, gas e vapori monoatomici, oppure producendo archi elettrici a bassa tensione in tali gas e vapori, oppure valendosi di considerazioni astrofisiche, oppure infine misurando le correnti elettriche che si producono nelle fiamme salate.

Quest'ultimo metodo, che è stato da noi immaginato, si presta particolarmente bene per la sua relativa semplicità e per l'esattezza dei resultati a cui conduce. Noi ne daremo ora un breve cenno, rimandando, per gli altri metodi, alla abbondantissima letteratura.

La reazione di ionizzazione:

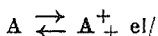
$$\text{atomo neutro} \rightleftarrows \text{ione positivo} + \text{elettrone}$$

è stata considerata come una ordinaria reazione chimica, alla quale è applicabile la legge dell'azione di massa e la formula di Van t'Hoff.

Questa ipotesi, che è fondamentale per la teoria dei fenomeni di ionizzazione, è confortata da considerazioni cinetiche e termodinamiche che ne dimostrano, per via teorica, l'esattezza; peraltro, essa manca di conferma sperimentale diretta ed esauriente, poichè tutte le esperienze condotte a questo scopo, non ne hanno potuto dare che una conferma puramente qualitativa.

Noi abbiamo immaginato un dispositivo sperimentale, atto ad una ricerca quantitativa, che permette di determinare il valore della costante di equilibrio della reazione sopra scritta e quindi di verificare direttamente la legge dell'azione di massa. Una volta certi dell'applicabilità di questa legge, noi abbiamo potuto risalire dal valore della costante di equilibrio al valore del potenziale di ionizzazione, col semplice uso della formula di Van t'Hoff.

Premesso questo, passiamo a descrivere, molto brevemente, il metodo ed i resultati ottenuti, metodo e resultati che abbiamo altrove più diffusamente descritto e riportato ([4]).

In una fiamma, tale da poter essere considerata come un fenomeno perfettamente stazionario, noi introduciamo una specie atomica A (gas monoatomico). Per effetto dell'alta temperatura della fiamma, si stabilisce l'equilibrio di ionizzazione della specie atomica A:

$$A \rightleftarrows A^{+} + el/$$

Se noi obblighiamo la fiamma a passare attraverso una sottile rete di filo di platino ed a urtare, poi, contro una lamina dello stesso metallo che sia riunita alla rete mediante un conduttore, si vengono a a creare nella fiamma delle condizioni dissimetriche per le quali prende origine, nella fiamma stessa, una corrente elettrica continua. Questa corrente è dovuta agli ioni positivi, che si neutralizzano al contatto del filo incandescente, ed agli elettroni liberi restanti, che si scaricano sulla lamina.

Dal valore di questa corrente è facile, conoscendo la carica dell'elettrone, risalire al numero degli elettroni che traversano la fiamma in un secondo, ossia [el.]; poichè [el.] = [A+] noi veniamo a conoscere anche il numero di ioni positivi che traversano la fiamma in un secondo.

([4]) *L. Rolla* e *G. Piccardi*, Rend. Accad. Lincei, voi. II, serie 6, sem. 2, fasc. 1 e 2, 3 e 4, 5 e 6, 9 (1925).

La concentrazione degli atomi, per secondo, [A], la si deduce immediatamente dalla quantità di sostanza che è stata volatilizzata, dal numero di Avogadro, $6.10^{23} = N$, e dalla durata dell'esperienza.

Conoscendo [A], [A+], [el.] noi possiamo senz'altro determinare il valore del coefficiente di dissociazione:

$$X = \frac{[A+]}{[A]}$$

e quello della costante di equilibrio K:

$$K = \frac{[A+] \cdot [el.]}{[A]} = \frac{[A+]^2}{[A]} = \frac{[el.]^2}{[A]}$$

Noi riportiamo nella seguente tabella alcune serie di esperienze eseguite allo scopo di dimostrare la effettiva invariabilità della K, al variare della concentrazione degli atomi introdotti, quando si operi sempre, s'intende, nelle stesse condizioni aereodinamiche e di temperatura della fiamma.

Elemento	Sale volatilizzato	Atomi per secondo	% dissociazione	K
Na	Na_2SiO_3	$3,44.10^{15}$	$1,41.10^{-1}$	$6,35.10^{9}$
	$Na_2B_4O_7$	$4.50.10^{16}$	$3,95.10^{-2}$	$6,40.10^{9}$
	»	$8,66.10^{16}$	$2,66.10^{-2}$	$6,10,10^{9}$
	Na_2CO_3	$4,02.10^{17}$	$3,80.10^{-3}$	$6,03.10^{9}$
Ba	$BaCl_2$	$3,46.10^{16}$	$5.67.10^{-2}$	$1,10.10^{10}$
	»	$5,75.10^{16}$	$4,71.10^{-2}$	$1,10.10^{10}$
	»	$5,78.10^{16}$	$3,97.10^{-2}$	$0,90.10^{10}$
	$BaCl_2$	$2,02.10^{16}$	$1,00.10^{-1}$	$2,00.10^{10}$
	»	$4,62.10^{16}$	$6,60.10^{-2}$	$2,00.10^{10}$
L	Li_2SO_4	$1,55.10^{16}$	$4,02.10^{-3}$	$2,52.10^{7}$
	»	$2,33.10^{16}$	$3,55.10^{-3}$	$2,93.10^{7}$
	»	$5,53.10^{16}$	$2,10.10^{-3}$	$2,47.10^{7}$
	Li_2SO_4	$1,85.10^{16}$	$8,48.10^{-3}$	$1,31.10^{8}$
	»	$2,56.10^{16}$	$7,80.10^{-3}$	$1,57.10^{8}$
	»	$1,21.10^{17}$	$3,27.10^{-3}$	$1,34.10^{8}$

Con queste esperienze resta quantitativamente e quindi completamente dimostrata la validità della legge dell'azione di massa per le reazioni di ionizzazione semplice, del tipo soprascritto.

Conoscendo il valore della costante K di equilibrio, si giunge immediatamente al calcolo del calore di ionizzazione e quindi del potenziale di ionizzazione.

Dalla formula che esprime la legge dell'equilibrio mobile:

$$\frac{d \log K}{dT} = - \frac{U}{RT^2}$$

dato che il calore di ionizzazione si può ritenere indipendente dalla temperatura, nelle condizioni dell'esperienza, si ha:

$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Con questa espressione si à il vantaggio di prescindere dalla « costante chimica » e di elidere eventuali coefficienti costanti che sarebbero estremamente difficili a calcolare con qualche probabibità di successo; si ha peraltro lo svantaggio di dover determinare i valori esatti di due diverse temperature della fiamma, valori di sempre difficile determinazione e spesso impossibili ad ottenersi con la dovuta e necessaria precisione. Noi abbiamo allora preferito operare nel modo seguente:

Dalla formula che esprime la legge dell'equilibrio mobile, dato che il calore di ionizzazione è indipendente dalla temperatura, si ricava, integrando, la seguente legge lineare:

$$\log K = - \frac{U}{RT} + C$$

dove C è una certa costante di integrazione.

Se conosciamo, per altra via, i valori di U per due diversi elementi: noi possiamo determinare i valori di $\log K$ relativi ai due elementi stessi, in certe date condizioni di esperienza, e quindi calcolare i coefficienti dell'equazione di cui sopra, validi per quelle certe condizioni.

Una volta noti questi coefficienti, ossia una volta determinata la « retta delle ionizzazioni », noi possiamo determinare U per qualsiasi altro elemento volatilizzabile in quelle condizioni di esperienza, determinando semplicemente il valore di $\log K$ ad esso relativo.

I valori seguenti danno un idea della esattezza del metodo; la retta delle ionizzazioni è stata determinata in questo caso, prendendo come elementi di riferimento il cesio ed il tallio.

Elemento	log.K osservato	Potenziale di ionizzazione determinato per altra via
Cs	13,27	3,89
Tl	8,98	6,04

Elemento	log.K osservato	Potenziale di ionizzazione determinato	
		col nostro metodo	per altra via
Ba	10,81	5,22	5,19
Sr	9,92	5,56	5,67
Mo	6,63	7,21	7,1-,35
Cu	5,69	7,68	7,69

Per estendere le ricerche ad elementi molto refrattari, per es. agli elementi del gruppo delle terre rare, noi abbiamo dovuto innalzare la temperatura fin verso i 2300° C. usando una fiamma di gas e ossigeno ridotta a fenomeno perfettamente stazionario con opportune precauzioni. In conseguenza di questo aumento di temperatura, noi abbiamo dovuto sostituire la sottile rete di filo di platino con una griglia formata da sbarrette di iridio puro ed alla laminetta di platino una grossa capsula sempre di platino ma raffreddata fortemente per conduzione metallica.

Con questo dispositivo, noi abbiamo, fino ad oggi, determinato il potenziale di ionizzazione di sette elementi del gruppo delle terre rare, i cui valori sono riportati nella tabella qui unita.

Noi dobbiamo aggiungere a chiarimento di quanto sopra, che gli elementi che fanno parte dei radicali acidi dei sali volatilizzati, possiedono tutti dei potenziali di ionizzazione molto elevati, essi non possono quindi portare alcuna variazione di corrente sensibile ed alterare così il valore del potenziale degli elementi metallici. La perfetta coincidenza dei valori trovati da noi, col nostro metodo, con quelli trovati per altra via ne fornisce la miglior prova.

III.

Tornando alle nostre considerazioni generali, noi dobbiamo osservare che malgrado la varietà dei metodi, la difficoltà di ridurre molti elementi allo stato di gas monoatomico e la estrema complicazione di alcuni spettri fanno si, che, fino ad oggi, il valore di questo potenziale non sia stato potuto determinare che per circa una metà degli elementi conosciuti.

Riportiamo nella seguente tabella i valori noti del potenziale di ionizzazione, opportunamenti scelti:

N.	Denominazione	Valori	N.	Denominazione	Valori	N.	Denominazione	Valori
1	H	13,53	32	Ge	—	63	Eu	—
2	He	24,5	33	As	11,5	64	Gd	6,65
3	Li	5,37	34	Se	(12,3)	65	Tb	—
4	Be	9,6	35	Br	(11,3-12,8)	66	Dy	—
5	B	8,03	36	Kr	11-12,7	67	Ho	—
6	C	—	37	Rb	4,10	68	Er	—
7	N	10,8-(16,9)	38	Sr	5,67	69	Tu	—
8	O	13,56	39	Y	—	70	Yb	7,6
9	F	—	40	Zr	—	71	Cp	—
10	Ne	21,5	41	Nb	—	72	Hf	—
11	Na	5,12	42	Mo	7,1-7,35	73	Ta	—
12	Mg	7,61	43	—	—	74	W	—
13	Al	5,96	44	Ru	—	75	—	—
14	Si	8,5	45	Rh	—	76	Os	—
15	P	(13,3)	46	Pd	—	77	Ir	—
16	S	10,31	47	Ag	7,54	78	Pt	—
17	Cl	(13,2)	48	Cd	8,95	79	Au	9,25
18	A	13,3-17	49	In	5,76	80	Hg	10,39
19	K	4.32	50	Sn	—	81	Tl	6,08
20	Ca	6,09	51	Sb	(9,—)	82	Pb	7,39
21	Sc	5,9 ?	52	Te	—	83	Bi	8,—
22	Ti	6,5	53	I	8,8-(10,5)	84	Po	—
23	V	6,3 ?	54	Xe	10,9-12	85	—	—
24	Cr	6,7	55	Cs	3,89	86	Rd	—
25	Mn	7,4	56	Ba	5,19	87	—	—
26	Fe	7,4	57	La	5,49	88	Ra	5 ?
27	Ca	—	58	Ce	6,91	89	Ac	—
28	Ni	—	59	Pr	5,76	90	Th	—
29	Cu	7,69	60	Nd	6,31	91	—	—
30	Zn	9,35	61	—	—	92	U	—
31	Ga	5,97	62	Sa	6,55			

I valori fra parentesi si riferiscono alla molecole.

Fra i valori riguardanti uno stesso elemento, noi abbiamo dato la

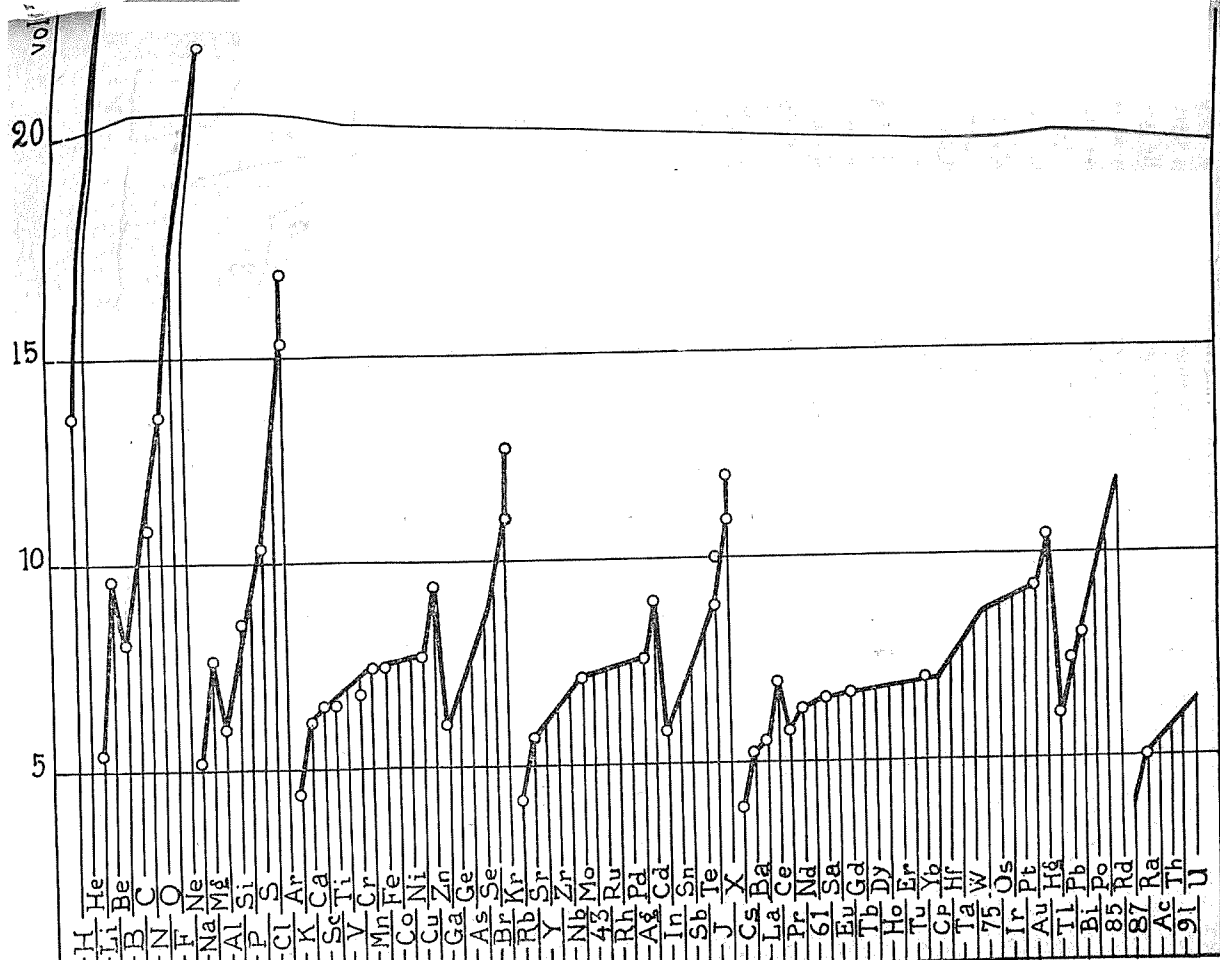
preferenza a quelli determinati per via spettroscopica, essendo senza dubbio tale metodo il più esatto.

Alcuni dei valori citati non hanno che valore orientativo, perchè lo spettro non si è lasciato ordinare in serie in modo perfetto o completo. Sono così imprecisi i valori riguardanti gli elementi a molecola molto stabile (azoto, cloro, ecc.) o molto complessa (fosforo, solfo ecc.), oppure a spettro molto complicato (ferro ecc.).

La maggior parte dei valori riportati è stata tratta dal lavoro «Critical Potential» di K. T. Compton e F. L. Mohler (5); il valore del berillio è stato tratto dal volume «Stellar Atmosphere» (6) di C. Payne (questo valore è stato determinato da D. R. Hartree ed è ancora inedito); il valore del silicio (che è pure tratto dallo stesso volume) è stato determinato da C. Payne e da Menzel con osservazioni astrofisiche. I valori degli elementi del gruppo delle terre rare, lantanio, cerio, praseodimio, neodimio, samario, gadolinio e itterbio sono stati determinati sperimentalmente da noi col nostro metodo della fiamma.

Il numero di questi valori non è eccessivamente grande, ma è sufficiente per costruire il diagramma V (potenziale di ionizzazione) — N (numero atomico) e per renderne anche l'andamento con la dovuta esattezza.

(5) *K. T. Compton F. L. Mohler*, Bull. Nat. Res. Council, vol. 9, part. 1, n. 48 (1924). (6) Cambridge, Mass. (1925).

Volt
20
15
10
5
H
He
Li
Be
B
C
N
O
F
Ne
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
Ar
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Kr
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
43
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
J
X
Cs
Ba
La
Ce
Pr
Nd
61
Sa
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tu
Yb
Cp
Hf
Ta
W
75
Os
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Po
85
Rd
87
Ra
Ac
Th
91
U

Noi riportiamo in appresso questo diagramma leggermente schematizzato (riportando, in alcuni casi, più che altro l'ordine di grandezza dei valori del potenziale di ionizzazione) e completato nelle parti mancanti di punti rappresentativi, in base a criteri analogici e a dati di fatto, che possono servire di orientamento e di conferma nel tracciare la curva.

Esaminando il diagramma ed osservandone in particolare la forma e l'andamento generale, si nota subito che il potenziale di ionizzazione presenta un marcatissimo carattere di periodicità, che coincide perfettamente in ogni particolare, col carattere di periodicità del sistema degli elementi.

Questo diagramma resulta infatti diviso nel brevissimo periodo H-He, nei due piccoli periodi di 8 elementi ciascuno Li-Ee e Na-A, nei due grandi periodi di 18 elementi ciascuno K-Kr e Rb-Xe ed infine nel grandissimo periodo di 32 elementi Cs-Rd, e nella piccola porzione di periodo 87-U.

Questi periodi sono tutti separati fra loro ad una improvvisa e grande caduta del potenziale di ionizzazione, da una serie di valori massimi ad una serie di valori minimi. Il distacco è così netto che non vi può essere alcun dubbio circa il numero e la lunghezza dei gruppi di elementi separati.

Inoltre si può osservare che il diagramma presenta diversi tratti di aspetto caratteristico, che si ripetono nei vari periodi. Noi abbiamo distinto questi tratti con dei numeri indici (come appare dalla figura seguente) per comodità di esposizione.

Dall'esame particolare di questi aspetti caratteristici appare quanto segue :

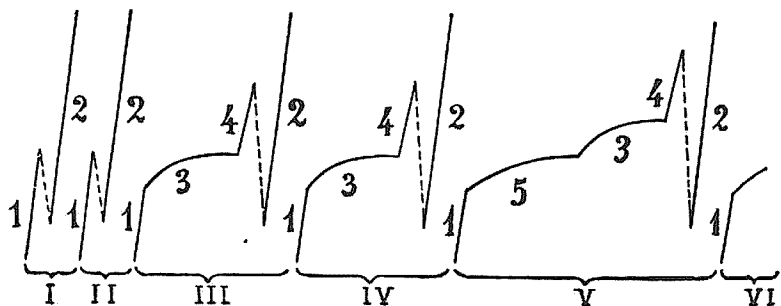



Fig. 2.

a) *Il tratto 1 compare in tutti i periodi e contiene i seguenti elementi:*

PERIODO					
I	II	III	IV	V	VI
Li	Na	K	Rb	Cr	87
Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra

b) *Il tratto 2 compare pure in tutti i periodi e contiene:*

I	II	III	IV	V	VI
B	Al	Ga	In	Tl	—
C	Si	Ge	Sn	Pb	—
N	P	As	Sb	Bi	—
O	S	Se	Te	Po	—
F	Cl	Br	I	85	—
(He) Ne	A	Kr	Xe	Rd	—

c) *Il tratto 3 compare invece soltanto nei tre grandi periodi ed anche probabilmente nella porzione di periodo che chiude il sistema, e contiene:*

I	II	III	IV	V	VI
—	—	Sc	Y	La	Ac
—	—	Ti	Zr	Hf	Th
—	—	Vi	Nb	Ta	91
—	—	Cr	Mo	W	U
—	—	Mn	43	75	—
—	—	{ Fe	{ Ru	{ Os	—
—	—	{ Co	{ Rh	{ Ir	—
—	—	{ Ni	{ Pd	{ Pt	—

d) *il tratto 4 compare solo nei tre grandi periodi e contiene:*

I	II	III	IV	V	VI
—	—	Cu	Ag	Au	—
—	—	Zn	Cd	Hg	—

e) *Il tratto 5 compare solo nel grande periodo di 32 elementi e contiene tutti gli elementi del gruppo delle terre rare:*

I	II	III	IV	V	VI
—	—	—	—	Ce	—
—	—	—	—	Pr	—
—	—	—	—	Nd	—
—	—	—	—	61	—
—	—	—	—	Sa	—
—	—	—	—	Eu	—
—	—	—	—	Gd	—
—	—	—	—	Tb	—
—	—	—	—	Dy	—
—	—	—	—	Ho	—
—	—	—	—	Er	—
—	—	—	—	Tu	—
—	—	—	—	Yb	—
—	—	—	—	Cp	—

Da questo primo esame appare un fatto non privo di importanza e cioè che ogni elemento trova tutti i suoi omologhi nei tratti che hanno lo stesso numero indice del tratto al quale egli appartiene; così tutti i metalli alcalini stanno nei tratti – 1 – (e soltanto nei tratti – 1 –), tutti gli alogeni stanno nei tratti – 2 – (e soltanto nei tratti – 2 –), tutti i metalli nobili stanno nei tratti – 4 – (e soltanto nei tratti – 4 –), ecc.

In altre parole, gli elementi che posseggono una perfetta analogia chimica, creano andamenti perfettamente analoghi del diagramma.

A questo riguardo si osserva che l'idrogeno, secondo questa curva non può trovare elementi omologhi nei vari periodi del sistema; questo fatto è in perfetta armonia con la natura particolarissima di questo elemento.

Sempre a questo riguardo, si può anche osservare che gli elementi del gruppo delle terre rare, dato che il tratto – 5 – è unico e solo e non trova quindi riscontro in alcuno degli altri periodi, non possono ammettere elementi omologhi. Da ciò si deve dedurre, che gli elementi del gruppo delle terre rare formano un insieme specialissimo, che va logicamente classificato a parte.

Lasciando ora queste considerazioni, sulle quali noi dovremo ritornare, noi possiamo accertare intanto, con questo primo esame, che *la curva dei potenziali di ionizzazione può benissimo rappresentare il sistema degli elementi e risolverlo con tutta precisione nei suoi periodi e sottoperiodi.*

IV.

Confrontiamo ora il diagramma dei potenziali di ionizzazione con la struttura atomica secondo Bohr (ossia con la ripartizione degli elettroni secondo le varie orbite) riportata nella ben nota tabella di cui appresso.

Per questo confronto noi terremo presente, che gli elementi omologhi (che, come abbiamo visto, stanno sui tratti di egual numero indice) hanno la stessa struttura atomica periferica.

Senza entrare in considerazioni troppo particolari, noi riporteremo soltanto alcuni fatti che ci sembrano veramente notevoli, perchè dimostrano chiaramente che a certe date configurazioni della periferia dell'atomo, corrispondono sempre certi determinati punti singolari del diagramma.

Denominazione	N.	1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4	5_1	5_2	5_3	5_4	5_5	6_1	6_2	6_3	6_4	6_5	6_6	7_1	7_2
H	1	1																						
He	2	2																						
Li	3	2	1																					
Be	4	2	2																					
B	5	2	2	1																				
Ne	10	2	4	4																				
Na	11	2	4	4	1																			
Mg	12	2	4	4	2																			
Al	13	2	4	4	2	1																		
A	18	2	4	4	4	4																		
K	19	2	4	4	4	4		1																
Ca	20	2	4	4	4	4		2																
Sc	21	2	4	4	4	4	1	2																
Ti	22	2	4	4	4	4	2	2																
Cu	29	2	4	4	6	6	6	1																
Zn	30	2	4	4	6	6	6	2																
Ga	31	2	4	4	6	6	6	2	1															
Kr	31	2	4	4	6	6	6	4	4															
Rb	37	2	4	4	6	6	6	4	4			1												
Sr	38	2	4	4	6	6	6	4	4			2												
Y	39	2	4	4	6	6	6	4	4	1		2												
Zr	40	2	4	4	6	6	6	4	4	2		2												
Ag	47	2	4	4	6	6	6	6	6	6		1												
Cd	48	2	4	4	6	6	6	6	6	6		2												
In	49	2	4	4	6	6	6	6	6	6		2	1											
X	54	2	4	4	6	6	6	6	6	6		4	4											
Cs	55	2	4	4	6	6	6	6	6	6		4	4				1							
Ba	56	2	4	4	6	6	6	6	6	6		4	4				2							
La	57	2	4	4	6	6	6	6	6	6		4	4	1			2							
Ce	58	2	4	4	6	6	6	6	6	6	1	4	4	1			2							
Pr	59	2	4	4	6	6	6	6	6	6	2	4	4	1			2							
Cp	71	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	4	4	1			2							
Hf	72	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	4	4	2			2							
Au	79	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6			1							
Hg	89	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6			2							
Tl	81	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6			2	1						
Rd	86	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6			4	4						
?	86	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6			4	4					1	
Ra	88	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6			4	4					2	
Ac	89	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6			4	4	1				2	
Th	90	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6			4	4	2				2	

Anzitutto giova osservare, che, all'aumento di un elettrone in una delle orbite appartenenti ad una serie esterna dell'atomo, corrisponde sempre un forte aumento del potenziale di ionizzazione; così avviene nel passaggio dall'idrogeno all'elio, da un metallo monovalente ad un metallo bivalente (tratti 1 e 4), e nelle successioni di 6 elementi che si iniziano con un metallo trivalente e terminano con un gas nobile (tratto 2); mentre all'aumento di un elettrone in una delle orbite appartenenti ad una serie interna dell'atomo, corrisponde sempre un piccolo aumento del potenziale di ionizzazione; così avviene nelle successioni di 11 ed in quella di 26 elementi che si iniziano con un metallo alcalino terroso e terminano con un metallo nobile (tratti 3 e 5).

Questo diverso comportamento del potenziale, secondo che avvengono modificazioni nelle orbite interne o nelle orbite esterne, dimostra che il potenziale di ionizzazione dipende assai più dalla periferia che non dall'interno dell'atomo.

Le coincidenze che noi riportiamo riconfermano ancora pienamente quanto sopra. Noi abbiamo una certezza assoluta della realtà e della precisione di queste coincidenze, dato che i potenziali di ionizzazione degli elementi che abbiamo considerato, sono stati determinati con tutta la precisione desiderabile e con più di un metodo, toltone alcuni riguardanti i gas nobili, i cui valori sono approssimati; peraltro questi valori occupano nel diagramma delle posizioni molto speciali, per le quali anche questi valori approssimati servono egualmente bene allo scopo.

a) Quando una serie esterna di orbite elettroniche dell'atomo, raggiunge il numero massimo di elettroni, compatibile con la sua posizione di serie esterna, il potenziale di ionizzazione passa per un minimo.

La successione di questi massimi è rappresentata dai gas nobili.

b) Quando una serie di orbite elettroniche, divenuta interna ad un anello di due elettroni appartenente alla serie seguente, satura completamente di elettroni tutte le sue orbite possibili, il potenziale di ionizzazione passa pure per un massimo.

La successione di questi massimi è rappresentata dai metalli bivalenti Be,Mg,Zn,Cd,Hg.

c) Il diagramma presenta due ben distinte successioni di minimi corrispondenti ambedue all'inizio di un nuovo anello elettronico.

Una di queste successioni è rappresentata dai metalli alcalini e corrisponde all'inizio del primo anello di una serie esterna di orbite elettroniche; l'altra è rappresentata dai metalli trivalenti B,Al,Ga,In,Tl e corrisponde invece all'inizio del secondo anello di una serie esterna di orbite elettroniche.

d) Il crescere del numero atomico influisce diversamente sulle serie di elementi omologhi, secondo che questi elementi appartengono ai tratti 1 e 2, o ai tratti 3 e 4 (il tratto 5 esula da queste considerazioni).

Per gli elementi omologhi dei tratti 1 e 2, il crescere del numero atomico fa diminuire regolarmente il potenziale di ionizzazione. Questa diminuzione, che è molto forte per gli elementi che stanno dalla parte degli alti potenziali (gas nobili, alogeni ecc.), diviene gradualmente meno sensibile pèr gli elementi che stanno dalla parte dei piccoli potenziali.

Infatti noi troviamo, ad esempio, per i gas nobili:

He	Ne	A	Kr	Xe	Rd
24,5	21,5	15,3-17	12-13	10,9-12	—

per i metalli alcalino terrosi:

Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
9,5	6,61	6,09	5,67	5,19	5-?

e per i metalli alcalini:

Li	Na	K	Rb	Cs	87
5,37	5,12	4,32	4,10	3,89	—

Invece per gli elementi dei tratti 3 e 4, il potenziale di ionizzazione dopo esser leggermente disceso, passando dal 3° al 4° periodo, risale fortemente passando al 5° periodo.

L'aumento è dovuto evidentemente al gruppo degli elementi delle terre rare, che porta nella configurazione del nucleo degli elementi seguenti una perturbazione considerevolissima. Questo gruppo inserendosi diremo così, nel periodo, sposta fortemente verso gli alti potenziali gli elementi successivi fino al mercurio e, probabilmente, un poco anche tutti gli elementi seguenti.

Noi osserviamo a questo riguardo che nel tratto bario-mercurio si passa da un elemento all'altro con aumenti di elettroni nelle orbite interne.

Dopo il mercurio si iniziano altri anelli elettronici esterni ed i valori del potenziale tornano ad essere presso a poco normali. Infatti il

tallio ha un potenziale di 6,08 volta che armonizza perfettamente con i potenziali di ionizzazione degli altri metalli trivalenti Al,Ga,In, quantunque esso sia leggermente superiore ad essi. Questo ritorno allo stesso valore del potenziale quando il nucleo è divenuto tanto diverso, ma quando la struttura periferica è tornata ad essere la stessa, è veramente un fatto notevole.

Il fatto sopra accennato dell'innalmento dei potenziali di ionizzazione degli elementi compresi fra l'afnio ed il mercurio è da mettere, secondo Stackeiberg [7] in relazione con la così detta « contrazione lantanidica » ossia con la contrazione che subisce (per la stessa causa) il nucleo atomico di questi elementi.

Tutto quanto precede dimostra dunque, che *il potenziale di ionizzazione è in realtà una funzione della stuttura atomica ed in particolare della struttura atomica periferica.*

V.

E' noto che le proprietà chimiche degli elementi si immaginano risiedere per un complesso di ragioni, nella periferia degli atomi.

Noi possiamo dunque logicamente pensare. in base a quanto precede, alla possibile esistenza di una relazione diretta fra potenziale di critico di ionizzazione e carattere chimico.

Per questo scopo si possono considerare, oltre ai valori assoluti, anche i valori relativi di elementi omologhi, ossia di eguale struttura periferica e quelli relativi di elementi contigui.

La curva da noi costruita dimostra che questa nostra supposizione risponde abbastanza alla realtà, almeno in linea generale.

Noi osserviamo infatti che:

gli elementi a carattere strettamente metalloidico, possiedono dei potenziali di ionizzazione molto alti (alogeni, gruppo dell'azoto, gruppo dell'ossigeno ecc.);

gli elementi a carattere strettamente metallico, possiedono dei potenziali di ionizzazione molto piccoli (metalli alcalini, alcalino terrosi, trivalenti, del gruppo delle terre rare ecc.);

gli elementi a carattere misto, possiedono dei potenziali di valore intermedio;

(7) *M. v. Stackelberg,* Zeitschrift f. physikalische Chemie, **118**, 56, 342 (1925).

i gas nobili, dei quali è caratteristica la straordinaria stabilità degli atomi, possiedono il massimo potenziale del periodo al quale essi appartengono.

Queste considerazioni valgono, se prese in senso molto generale, in tutto il diagramma; prese in senso stretto, esse sono perfettamente valevoli nei tre grandi periodi, ma non sembrano essere valevoli che in parte, almeno in questa forma, per i primi due periodi di 8 elementi; peraltro, esse riprendono tutto il loro valore se si considerano isolatamente i vari tratti di questi due primi periodi.

Tenendo presente quanto sopra, noi possiamo rilevare, allora, alcuni fatti che confermano queste osservazioni generali.

Nel gruppo degli alogeni, il potenziale di ionizzaztone decresce parallelamente al carattere elettronegativo di questi elementi; infatti si osserva per i potenziali riferiti alla molecola:

F	Cl	Br	I
—	(13,2)	(11,3-12,8)	8,8-(10,5)

Vari indizi fanno presumere che ciò avvenga anche per il gruppo dell'ossigeno e per quello dell'azoto; ad esempio per quest'ultimo, come per il gruppo degli alogeni, i potenziali di ionizzazione delle molecole sono in relazione col carattere elettronegativo dei relativi elementi:

N	P	As	Sb	Bi
(16,9)	(13,3)	(11,5)	(9-)	8 (8)

Lo stesso fatto si ripete con i metalli alcalini:

Li	Na	K	Rb	Cs	87
5,37	5,12	4.32	4,10	3,89	—

e per i metalli alcalino terrosi:

Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
9,5	7,61	6,09	5,67	5,19	5 ?

(8) **Il valore del Bi si riferisce all'atomo; è probabile che questo valore sia così alto per effetto della contrazione lantanidica.**

Nel gruppo dei metalli nobili, il potenziale di ionizzazione decresce da 7,69 per il rame a 7,54 ([9]) per l'argento, per risalire a 9,25 per l'oro.

Effettivamente di questi elementi, quello che ha carattere più elettronegativo è l'oro, che dal punto di vista chimico si comporta come un vero metalloide, mentre quello che ha carattere più elettropositivo è l'argento ; l'ossido di argento è infatti considerato come una base abbastanza energica.

Noi abbiamo determinato sperimentalmente, col metodo da noi qui descritto, i potenziali di ionizzazione di alcuni elementi del gruppo delle terre rare, elementi che come è noto hanno tutti carattere strettamente metallico, ed abbiamo trovato sempre dei valori abbastanza piccoli, in perfetta armonia con quanto sopra ([10]).

La	5,49
Ce	6,91
Pr	5,76
Nd	6,31
Sa	6,55
Gd	6,65
Yb	7,06

Il lantanio, che è senza dubbio il più basico di questi elementi, presenta il più piccolo valore del potenziale di ionizzazione.

Il cerio, che ha carattere diverso, sì che a differenza degli altri elementi del gruppo può essere tetravalente e dare degli ossicloruri, si distingue nettamente dal lantanio che lo precede e dal preseodimio e da altri che lo seguono, con un potenziale di 6,91.

Questi nuovi valori sperimentali del potenziale di ionizzazione, riconfermano, dunque, perfettamente le considerazioni generali fatte più sopra.

Noi dobbiamo accennare anche, che questi valori sperimentali armonizzano con le considerazioni generali fatte da Hevesy ([11]) sugli elementi del gruppo delle terre rare, e con quelle fatte da Stackelberg

([9]) Per l'argento abbiamo preferito il valore 7,54 calcolato su dati spettroscopici e confermato coi nostro metodo, al valore da altri osservato 6-, dato che quest'ultimo valore, per varie considerazioni, lo dobbiamo ritenere inaccettabile. ([10]) *L. Rolla* e *C. Piccardi*, Rend. Accad. Lincei (1926). ([11]) *G. v. Hevesy*, Z. anorg. allgem. Chemie 147. 217 (1925).

sulla costituzione dell'atomo del cerio [12]. Questi stessi valori contrastano invece con le idee di Prandtl, riguardo al praseodimio.

Il praseodimio è stato ritenuto dal Prandtl [13], in certo modo, com- un elemento omologo del vanadio; egli ha infatti creduto di dimostrare la pentavalenza del praseodimio e l'esistenza di un ossido salino, il praseodimiato di praseodimio, Pr_6O_{11}. Invece, il piccolo valore del potenziale di ionizzazione di questo elemento (5,76 volta) dimostra chiaramente il suo carattere basico e la impossibilità (gia accennata nella 2ª parte) di trovare omologhi di elementi del gruppo delle terre rare in altri periodi del sistema, esclude la sua analogia per il vanadio e la sua pentavalenza.

Senza entrare più oltre in considerazioni troppo particolari, noi possiamo accertare che dai fatti sopra accennati appare *non improbabile che si possa ricercare nel valore numerico del potenziale di ionizzazione un criterio quantitativo per definire il carattere chimico degli elementi.*

VI.

Concludendo. — In tutto quanto precede noi abbiamo osservato che il potenziale di ionizzazione

1) *è una funzione periodica del numero atomico;*

2) *è una funzione della struttura atomica in generale e della struttura atomica periferica in particolare;*

3) *è in relazione quantitativa col carattere chimico degli elementi* (o almeno di gran parte degli elementi).

Esso può dunque rappresentare il sistema naturale degli elementi, in modo più perfetto e completo di quanto non possano fare il volume atomico e le altre grandezze usate a questo scopo.

Firenze. — Istituto di Chimica-fisica e di Chimica inorganica della R. Università. Marzo 1926.

[12] *M. v. Stackelberg,* Zeitschr. f. physik. Chemie 118, 5-6, 342 (1925). [13] *W. Prandte* e *K. Huttner,* Z. anorg. allgem. Chemie, 149, 235 (1925); 136, 289 (1924).

SBORGI Umberto. — **Per una teoria elettronica del comportamento anodico dei metalli ed in particolare di quelli che presentano fenomeni di passività. - III. Sull'infuenza dell'anione.**

In due Note precedenti [1] ho tracciato una possibile interpretazione del comportamento anodico dei metalli e in particolare di quelli che presentano fenomeni di passività, in base alla configurazione elettronica degli atomi dei metalli stessi.

Avevo fino dal tempo in cui pubblicai quelle due Note intrapreso alcune esperienze in questo campo: una serie di tali esperienze — tuttora in svolgimento — riguarda il problema della influenza di un campo magnetico sui fenomeni di passività. Gli elementi di transizione del sistema periodico sono quasi senza eccezione paramagnetici ed alcuni ferromagnetici. E' anzi stata tentata una interpretaziose elettronica di questo loro comportamento. D'altra parte i metalli passivabili si trovano tutti fra gli elementi di transizione. Se i fatti di passività sono interpretabili in base alla costituzione elettronica stessa, può darsi che tra i fatti magnetici e i fatti della passività ci sia qualche legame.

Un'altra serie di esperienze che avevo iniziata riguardava più da vicino l'influenza dell'anione sulla quale alcuni fatti erano ancora da precisare: Ho poi proposto queste esperienze perchè intanto sono apparsi dei lavori che molti di tali fatti precisano: per il Nichel si hanno ora molte curve di polarizzazione in un lavoro di Rothmund [2], per il Cromo in un lavoro di Grube, Heidinger e Schlecht [3].

Questi lavori confermano un punto che per me era di qualche importanza per discutere della influenza dell'anione e cioè il fatto che la passività (se ci si riferisce a tali curve di polarizzazione e non soltanto ai fatti di attacco anodico) può comparire in tutti gli elettroliti, sia cioè in presenza di alogenoioni che di anioni ossigenati. Non si potrebbe, cioè dire in modo assoluto, in base ai fatti acquisiti, che ci sono anioni passivanti e anioni attivanti: si può soltanto dire che la passività comparisce più spiccatamente e più rapidamente in presenza di anioni ossigenati che non in presenza di alogenoioni.

(1) Rend. Accad. Lincei, I, serie 6ª, 315 e 388, 1925. (2) Zeitschr. f physik. Ch. 119, 384, 1924. *Rothmund* accenna anche (pag. 391) che il Fe e il Co si comportano come il Ni. (3) Zeitschr. f. Elektroch. 32, 70, 1926.

Tuttavia, anche ridotta a questo, una influenza dell'anione c'è: e questa influenza dell'anione è stata sempre una delle obiezioni alle teorie di valenza della passività. Anche nella Nota su citata di Rothmund viene rivalutata la teoria di valenza di Krüger e di Finkelstein: e Rothmund dice che questa teoria non rende conto della influenza dell'anione. a meno che non si voglia ricorrere a ipotesi arbitrarie, come per esempio quella di una influenza catalitica dell'anione sulla trasformazione degli atomi del metallo dalla forma di bassa alla forma di alta valenza. All'ipotesi di un'azione catalitica dell'ossigeno, che si ha nel caso di anioni ossigenati, ricorre anche Smits ([4]) che, in base alla sua teoria della allotropia, riporta i fenomeni di passività a una variazione dell'equilibrio interno del metallo anodo.

La questione, secondo me. è da porre nei termini seguenti. E' noto che ad interpretare la passività vi è anche un gruppo di teorie che si riportano ad una variazione della velocità della reazione che si compie all'anodo. Appartengono nettamente a questo gruppo le ipotesi di Le Blanc e di Sackur: vi si riattaccano o, meglio, ne discendono le ipotesi dello « strato di ossigeno » sull'anodo, formulate da Muthmann e Freuenberger, da Fredenhagen e da Förster ([5]).

Ora, variazioni, durante lo svolgersi dell'ettrolisl, nella velocità dei fenomeni che si compiono all'anodo, sono certamente da ammettersi, come viene indicato e comprovato da molteplici fatti. Ma parlando della variazione della velocità di questi fenomeni bisogna per forza entrare nel meccanismo intimo dei fatti che si svolgono a un anodo: perchè non sarebbe una spiegazione della passività il dire semplicemente che interviene passività là dove varia la velocità di attacco del metallo: questo sarebbe soltanto riesprimere con parole diverse il fenomeno della passività.

Ora mi pare, a questo proposito, che i fatti posti dai vari autori a base della teoria della velocità di reazione non siano più persuasivi di quelli che nelle teorie di valenza sono invocati per spiegare l'influenza dell'anione: da taluni è stato detto che in certi casi comincia a formarsi sull'anodo uno strato di ossigeno che impedisce l'ulteriore attacco del metallo: ma non si capisce perchè questo accada per alcuni metalli (i passivabili) e per altri no (i non passivabili), Foerster parte

([4]) Confr. *Smits*, La théorie de l'allotropie. Paris, *Gauthier Villars*, 1923, pag. 427 e seg. ([5]) Confr. *Förster*. Elektroch. wässeriger Lösungen. Leipzig, *Barth*, 3 ediz. 1923 pag. 420 e seg. ed anche *Smits*, loc., cit, e *H. Gerding* e *A. Karsen* Zeitschr. f. Elektroch. 31, 135, 1925: per la letteratura rimando anche a Note precedenti su questo argomento.

dalla constatazione che vi sono metalli per i quali il compiersi dei fenomeni elettromotori è lento, mentre per altri è rapido: stabilito questo, svolge chiaramente il meccanismo per il quale nei primi si determinano i fenomeni di passività e per i secondi no, invocando anche un'influenza catalitica dell'ossigeno: ma, a parte ogni altra considerazione, a me pare che non ci si possa sottrarre al dubbio che tale lentezza nei fenomeni elettromotori, invece di essere la causa dei fenomeni di passività, possa esserne proprio l'effetto.

Insomma se nelle teorie di valenza è oscura l'influenza dell'anione, nelle teorie delle velocità di reazione mi pare oscura la spiegazione del come alcuni metalli siano passivabili ed altri no.

Secondo me, è veramente dalla velocità dei vari fenomeni che si svolgono ad un anodo che ci si deve partire: ma non nel senso che ci siano dei metalli per i quali è lento il compiersi dei fatti elettromotori, mentre per altri è rapido: nel senso invece che, durante l'elettrolisi, possono sopravvenire variazioni di velocità nei vari fenomeni anodici: e questo, generalmente parlando, qualunque sia il metallo, ma in grado diverso a seconda dell'anione (da questo l'influenza dell'anione) e che sopravvenendo tali variazioni di velocità ci sono dei metalli la costituzione elettronica dei quati porta ad una mutazione di valenza nel modo esposto nelle Note precedenti, mentre per altri questa variazione non è possibile: dalla variazione di valenza, la passività.

Vediamo tutto questo più da vicino.

Il meccanismo dei fenomeni che si compiono ad nn anodo metallico non ci è propriamente noto. Si può pensare che il metallo si ionizzi e passi in soluzione — oppure che sia l'anione che si scarica e che il passaggio in soluzione del metallo avvenga dopo che i prodotti formatisi per tale scarica hanno reagito cogli atomi del metallo stesso. Il potenziale non può dirci nulla su questo punto, perchè si passa da uno stesso stato iniziale a uno stesso stato finale. Date l'idee che si hanno attualmente sulla struttura della materia, è pensabile, però, che il fenomeno che a preferenza si compie sull'anodo sia il primo, cioè che al metallo vengono sottratti elettroni, e che gli ioni così formati passino, nel caso dei metalli attaccabili, in soluzione.

Comunque sia, a me pare che possa affermarsi con sicurezza, benchè non se ne abbiano prove sperimentali *dirette*, che la condizione essenziale per la quale l'attacco anodico può procedere senza impedimenti, sia quella che si abbia in vicinanza della superficie dell'anodo metallico un rapido ricambio di anioni: vale a dire che, una volta passati in soluzione (qualunque sia il meccanismo) gli ioni metallici, questi si allontanino rapidamente dall'anodo, e di contro a questo si riaffaccino di continuo

gli anioni. Ove questo non accadesse, ove cioè a un certo momento si accumulassero in vicinanza dell'anodo troppi ioni metallici, è evidente che una ulteriore discesa di ioni metallici in soluzione risulterebbe ostacolata, sia per la repulsione degli ioni metallici discesi su quelli da discendere, sia (nell'ipotesi di una scarica dell'anione) perchè mancherebbe in vicinanza dell'anodo gli anioni da scaricare.

Ora è chiaro che al di sopra di una certa densità di corrente questo accumulo momentaneo di ioni metallici in vicinanza dell'anodo deve tendere a formarsi. Questo, naturalmente, interesserà uno strato di un ordine di grandezza molecolare: quindi nessuna determinazione di concentrazione nell'anolita ce ne può dare una prova diretta. Ma una prova indiretta credo che l'abbiamo nel fatto che, anche per gli elettrodi solubili e non passivabili, è stata constatata una polarizzazione anodica anormale. Torneremo su questo tra un poco. Ma intanto è necessario fare a questo punto una distinzione tra alogenoioni e gli anioni ossigenati, che è quella che ci renderà poi conto della influenza diversa di questi anioni sui fatti di passività.

Una qualità distintiva tra queste due classi di anioni è anche la loro grossezza. E' vero che tutto un complesso di fatti conduce ad ammettere che gli ioni portano, intorno a sè, una specie di involucro di acqua, di modo che la mobilità a diluizione infinita, per esempio di Cl', di Br', di I', di NO_3', di SO_4'' non è notevolmente diversa, ossia che non è molto diverso per tutti questi anioni il volume della particella formata dall'ione e dall'acqua che lo attornia. Ma questo vale a diluizione infinita: non appena si passa a diluizioni inferiori le cose cambiano: per esempio, mentre per tutti gli ioni suddetti, la mobilità a diluizione infinita è tra 62 e 68, per una soluzione $n/_{10}$ diviene 57 per gli alogenoioni ma diviene 49 per NO_3' e 40 per SO_4'' (6), cioè coll'aumentare della concentrazione l'idratazione dell'ione diminuisce (7) ed entra in giuoco sempre più il volume del solo ione spoglio di acqua.

Ora, nell'immediata vicinanza dell'anodo, la concentrazione deve essere altissima, perchè, da una certa densità di corrente in poi, almeno momentaneamente, deve esservi una grande abbondanza di cationi e per attrazione elettrostatica anche una grande quantità di anioni (riescono essi, o no, a passare al di là dello strato degli ioni metallici che scendono dall'anodo). Ne deriva che se, per tale alta concentrazione, entra sempre più in giuoco il volume proprio dell'ione, nel senso primo detto, i movimenti degli anioni debbono essere relativamente più rapidi

(6) Confr. *Eucken*, Grundriss der phys. Chemie, 2 ediz. Leipzig Akad. Verlagsgesell. 1922, pag. 318. (7) Confr. *Nernst*. Theor. Chemie, 15 Ediz. pag. 451.

e il numero degli anioni che entrano nell'unità di superficie relativamente più alto nel caso degli alogenoioni (monoatomici) che non nel caso degli anioni poliatomici. Non già che possa stabilirsi una proporzionalità precisa tra il numero degli atomi nell'anione e la sua mobilità o lo spazio occupato nello strato, perchè influirà la forma dell'anione ed anche il grado di idratazione che non deve ritenersi del tutto annullata, ma, *grosso modo*, la distinzione tra i due gruppi deve potersi fare: perciò la probabilità che gli anioni, oltrapassando per così dire, lo strato di ioni metallici che discendono dall'anodo, si rinnovino di continuo di contro all'anodo stesso, deve essere maggiore, *coeteris paribus*, per gli alogenioni che non per gli anioni ossigenati.

In tutto questo non entra in giuoco, per ora, generalmente parlando, la qualità del metallo anodo. Ma supponiamo che a un certo momento, aumentando la densità di corrente, l'accumulo di ioni metallici in vicinanza dell'anodo diventi sovrabbondante e perciò più difficile l'affacciarsi degli anioni verso l'anodo (ciò che, per quanto si è visto, accadrà prima nel caso degli anioni ossigenati che non nel caso degli alagenoioni); che cosa potrà accadere sull'anodo a questo punto? Se l'anodo è costituito da un metallo a valenza fissa e, in termini elettronici, a « nocciolo » fisso, (quale fu definito nelle Note precedenti) sul metallo non potrà avvenire nessuna variazione e l'elettrolisi procederà ancora con attacco del metallo, benchè con polarizzazione sensibile dell'elettrodo: me se il metallo è a nocciolo variabile, è chiaro che potranno venire ceduti elettroni del nocciolo ed il metallo assumerà la configurazione di alta valenza. Come a questo corrisponda lo stato di passività fu esposto nelle note precedenti.

Sfortunatamente non esiste, come ho già notato, possibilità di esperienze che possano portare ad una controprova diretta del meccanismo sopra descritto dei fenomeni anodici: ma non mancano i fatti sperimentali che ne costituiscono una prova o almeno un indizio indiretto.

Intanto è certo che anche nei metalli non passivabili (Zn, Cd, Cu) è stata constatata durante il procedere dell'elettrolisi una polarizzazione anodica anormale ([8]), tale cioè da non potersi riportare alle variazioni di concentrazione constatabili nell'anolita: l'idea che sembra più immediata è che queste variazioni di concentrazione si stabiliscano allora in uno strato di un ordine di grandezza molecolare nella immediata vicinanza dell'anodo.

E' poi da ricordare l'influenza attivante che ha l'aumento di temperatura sui fenomeni di passività ed anche sulla polarizzazione anor-

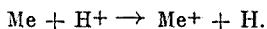
([8]) *Le Blanc*. Abhandl. d. Buns Ges. 1910: confr. *Föerster* loc. cit. pag. 399.

male suddetta: quando si consideri che l'impedimento all'attacco ano*dico*, quale è stato sopra interpretato, è connesso con fenomeni di dif*fusione* questa influenza della temperatura apparisce chiara.

A proposito dell'influenza dell'anione, potrebbe sembrare una obiezione all'ipotesi da me esposta il fatto che gli OH' — anioni di piccole dimensioni e molto mobili — sono passivanti. Ma qui il rallentamento di velocità di attacco può riportarsi al tipo di composto che si forma che è un ossido o un idrato insolubile o anche alla formazione di un velo di ossigeno: qui siamo presubilmente nell'ambito di fenomeni che si riattaccano, più o meno da vicino, a quelli di passività meccanica: il formarsi di un velo di sostanza insolubile sull'elettrodo può costituire qui quell'impedimento al procedere dell'elettrolisi che, nei metalli di transizione, provoca il passaggio alla configurazione di alta valenza.

E a questo proposito è anche da aggiungere che non è escluso che, nel caso degli anioni ossigenati, possa a un certo punto intervenire quello strato di ossigeno a cui ricorrono, per spiegare la passività, molti autori. Determinatosi un impedimento al compiersi dell'attacco anodico, nel senso e nel modo sopra descritto, determinatosi, in seguito a questo, per i metalli di transizione, il passaggio a forme di alta valenza e quindi lo stato passivo, non è da escludersi che cominci a stabilirsi sull'elettrodo uno strato di ossigeno che finisce per costituire un definitivo impedimento al passaggio in soluzione con formazione sempre più estesa e completa delle configurazioni di alta valenza sul metallo.

Vi sarebbe anche da spiegare la influenza, che da molte esperienze apparisce attivante, degli idrogenoioni. Non credo opportuno di entrare, a questo proposito, in dettagli che sarebbero arbitrari. Mi limito ad osservare che qui preesiste generalmente all'elettrolisi il fenomeno seguente:

$$Me + H^{+} \rightarrow Me^{+} + H.$$

E' pensabile che questo idrogeno presente sull'anodo modifichi l'andamento dei fatti anodici. Supponiamo che si abbia, per esempio, un anodo di ferro. Un atomo di ferro, la configurazione elettronica del quale è $(2.8.14)2$, potrebbe, per esempio, in presenza di due H^{+}, legarsi in un primo istante con questi. Quando non passa corrente, i due H (neutri) si staccano e va in soluzione $(2.8.14.)^{\cdot\cdot}$. Quando il ferro è anodo, si può formare $(2.8.14)^{\cdot\cdot}$, e passare in soluzione, ma i due H cedere i due elettroni, formarsi di nuovo 2 H^{+} che si impiantano su

un altro atomo di ferro e via di seguito. Sarebbe arbitrario affermare che le cose si svolgono veramente con questo meccanismo, ma quello che ora si è detto mostra che l'attacco anodico può svolgersi per vie diverse dal consueto quando sono presenti H^+, e forse, in generale, cationi che il metallo può spostare: che da questo derivi un influenza sulla velocità del fenomeno anodico non può affatto meravigliare: sopratutto poi questo non contradice in alcun modo l'interpretazione che in questa Nota è stata data dei fatti di passività.

CONCLUSIONI E RIASSUNTO.

1. Quande nell'attacco di un anodo, la densità di corrente oltrapassa un certo valore, l'accumulo momentaneo degli ioni metallici nella immediata vicinanza dell'anodo, può costituire un ostacolo al rapido rinnovarsi di uno strato di anioni affacciato di contro alla superficie dell'anodo stesso.

2. Questa condizione di cose si stabilisce in uno strato di ordine di grandezza molecolare e quindi non ci può venire rivelato direttamente da determinazinni della concentrazione dell'anolita, ma ci viene indicato da una polarizzazione anormale dell'elettrodo che è stata constatata anche per anodi non passivabili.

3. La probabilità che gli anioni superando lo strato di ioni metallici arrivi di contro all'anodo è maggiore per gli anioni monoatomici (alogenoioni) che non per gli anioni poliatomici, poichè — data la alta concentrazione che si ha nello strato vicinissimo all'anodo — la idratazione degli anioni deve considerarsi molto diminuita e quindi decisive, per la mobilità degli anioni, le dimensioni proprie di essi, spogli di acqua.

4. Determinatesi la condizione di cose descritta in 1, entra in giuoco la qualità del metallo anodo o, meglio, la costituzione elettronica dei suoi atomi. I metalli di transizione, che presentano un « nocciolo » variabile, cedono ora gli elettroni del nocciolo, cioè assumono configurazioni di alta valenza. Da questo la passività, nel senso descritto in due Note precedenti.

5. Non è escluso che il formarsi di uno strato di ossigeno, che consegue alla iniziata passività, possa perfezionarla, costituendo tale strato un definitivo impedimento all'attacco anodico e favorendo perciò un più rapido ed esteso stabilirsi delle configurazioni di alta valenza.

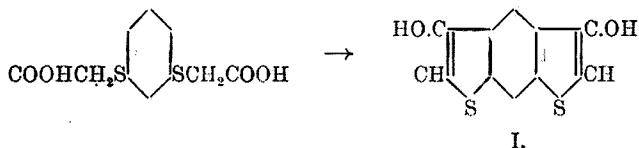
6. L'influenza dell'anione è da riportarsi ai fatti descritti in 3. (Si è discussa anche l'influenza degli OH' e degli H').

7. Nell'ipotesi qui formulata, lo stabilirsi delle condizioni descritte in 1, non ha, generalmente parlando, nessuna connessione colla qualità del metallo anodo: perciò, pure essendo tali condizioni la premessa dei fenomeni di passività, la causa più vera e diretta e, comunque, definitiva di tali fenomeni è propriamente quella descritta in 4, il che spiega donde derivi che certi metalli sono passivabili ed altri no.

FINZI C. - **Derivati eterociclici dell' acido tioresorcindipropionico.**

La ditioresorcina permette la costruzione di nuclei solforati simmetrici attorno al nucleo benzenico: nel campo dei derivati tiazinici ho riportato in altra nota [1] qualche esempio di tali derivati che si possono ottenere dall'acido tioresorcindiacetico. Questo acido non permette però la diretta formazione di nuclei solforati pentatomici che si dovrebbero ottenere con la chiusura delle catene laterali:

$COOHCH_2S$ — C_6H_4 — SCH_2COOH → HO.C, C.OH; CH, CH; S, S

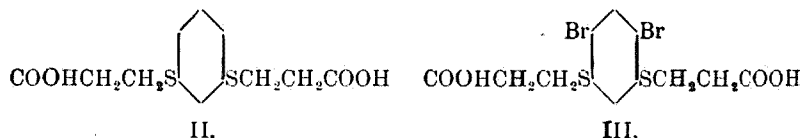
I.

Il composto (I) certamente interessante per la sua relazione con l'ossitionaftene e quindi con il tioindaco, non si ottiene nè facendo agire sull'acido tioresorcindiacetico i più energici disidratanti nè partendo dal cloruro di tale acido: bisogna seguire altra via sulla quale spero di poter in seguito riferire.

Più facile è invece la diretta chiusura del nucleo partendo da composti che permettano la formazione di anelli esatomici [2] come quelli che si possono ottenere dall'acido tioresorcindipropionico, su cui ora riferisco.

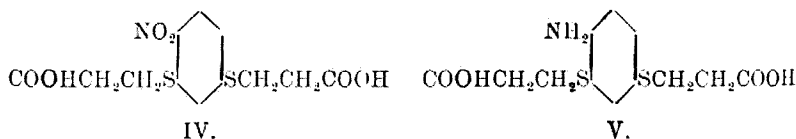
[1] Questa Gazzetta, 55, 859 (1925). [2] Ber., 56, 1269 e 1819 (1923).

Questo acido si prepara facilmente condensando la tioresorcina con acido β-cloropropionico. Trattato con bromo in soluzione acetica forma un bibromoderivato III: è assai verosimile ritenere che anche in questo caso, come per gli altri derivati alogenici degli eteri della tioresorcina ([3]) i due atomi di Bromo vadano a occupare le due posizioni vicinali libere rispetto ai due atomi di solfo:

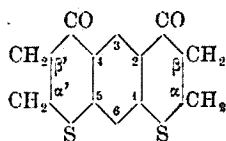
$$COOHCH_2CH_2S-C_6H_4-SCH_2CH_2COOH \quad (II.)$$

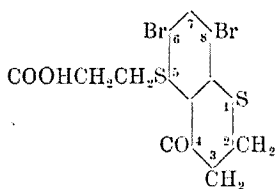
$$COOHCH_2CH_2S-C_6H_2Br_2-SCH_2CH_2COOH \quad (III.)$$

Trattato invece con acido nitrico in opportune condizioni forma un mononitroderivato IV in cui il nitrogruppo entra in o-p- rispetto ai due atomi di zolfo: e che questa sia in realtà la posizione occupata si può dedurre oltre che da quanto è stato da me dimostrato per l'acido nitrotioresorcindiacetico ([4]) anche dal fatto che per riduzione del nostro nitroacido IV si arriva a un aminoderivato V, che riscaldato al disopra del suo punto di fusione può formare un nucleo tiazinico:

$$COOHCH_2CH_2S-C_6H_3(NO_2)-SCH_2CH_2COOH \quad (IV.)$$

$$COOHCH_2CH_2S-C_6H_3(NH_2)-SCH_2CH_2COOH \quad (V.)$$

La diretta formazione di nuclei solforati partendo dall'acido tioresorcindipropionico avviene con notevole facilità: mentre gli acidi fenossi-β-propionici per azione dell'acido solforico concentrato formano i corrispondenti cromanomi solo con cattivi rendimenti ([5]); l'acido tioresorcindipropionico disciolto in acido solforico concentrato e riscaldato qualche tempo a mite temperatura, perde facilmente gli elementi di due molecole d'acqua, per formare due nuclei solforati simmetrici (form. VI) corrispondenti a quelli del tiocromanone.

([3]) Ber., 45, 3469 (1912). ([4]) Questa Gazzetta, 48, II, 113 (1918). ([5]) Ber., 57, 206 (1924).

VI.

Questo compcsto il quale, con le notazioni indicate nella form. VI e già adottate nella letteratura ([6]) per altro prodotto analogo non solforato, potrà chiamarsi α, β, α', β' tetraidro - [benzo 1.2, 4.5 - di (γ-tiopirone)], è un prodotto colorato in giallo-zolfo.

Se consideriamo invece l'acido bibromotioresorcindipropionico III, si vede come essendo le due posizioni vicinali dei due atomi di solfo, occupate dall'alogeno, non è permessa la formazione di due nuclei simmetrici rispetto al nucleo benzenico, ma di un solo anello tiocromanonico, la cui formazione non può avvenire che con l'atomo di carbonio compreso tra le due catene solforate. Trattando infatti l'acido III con acido solforico concentrato, si ottiene una sostanza contenente bromo, colorata intensamente in rosso-aranciato, ancora solubile nei carbonati alcalini, solubile in acido solforico concentrato con colorazione intensa, carattere questo ultimo, comune a tutti i tiocromanoni e ai tioflavanoni ([7]): il composto dunque che contiene un gruppo tiocromanonico, un gruppo acido, e un alogeno, deve pertanto rispondere alla formola VII.

VII.

Per l'acido aminotioresorcindiproprionico V, nel quale invece è occupata una sola delle posizioni orto rispetto ai due gruppi solforati, si vede come possa rendersi possibile la formazione di due nuclei eterociclici attorno al nucleo centrale (form. X).

In realtà trattando l'aminoacido V con ac.solforico concentrato, si arriva a un prodotto colorato intensamente in giallo che contenendo

([6]) Ber., 59, 1116 (1926). ([7]) Ber., 58, 1648 (1925).

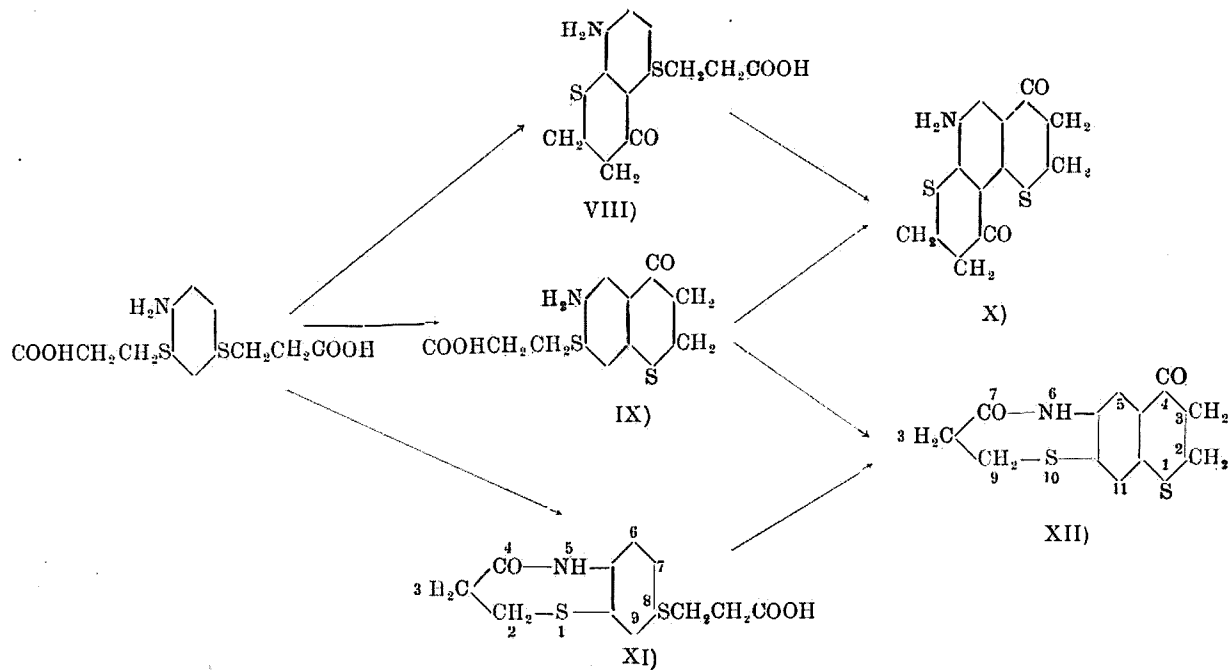
ancora, oltre all'aminogruppo, una catena laterale acida libera non può essere quello indicato dalla formula X: si forma dunque un solo nucleo solforato e il prodotto ottenuto dovrà quindi rispondere alla form. VIII o alla form. IX. Dalle esperienze che qui riferisco ho potuto dimostrare che il composto ottenuto risponde alla form. IX.

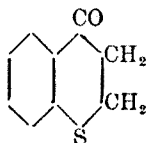
Infatti riscaldando l'aminoacido V al di sopra del suo punto di fusione, si nota in modo evidente uno svolgimento gassoso, e si ottiene un composto ancora a funzione acida e sempre contenente azoto, ma nel quale non esiste più l'aminogruppo libero. In queste condizioni non si forma dunque un gruppo tiocromanonico, ma l'anello si forma a spese dell'aminogruppo, si arriva cioè a una imide ciclica a 7 atomi, già indicata da Meyer e Horst ([8]) col nome di benzo-cheto-idroepta-1-5 tiazina: nel nostro caso il composto ottenuto risponde alla form. XI.

Questa eptatiazina contenendo ancora la catena laterale tiopropionica, può con questa formare a sua volta un nucleo tiocromanonico; e infatti per trattamento del composto XI con acido solforico concentrato si arriva alla tiocromanoneptatiazina XII.

Ma all'identico prodotto si arriva anche partendo dal composto ottenuto per trattamento dell'acido aminotioresorcindipropionico con acido solforico concentrato e al quale, come dissi, erano attribuibili le due form. VIII e IX. Riscaldando infatti quella sostanza verso i 200° si nota un vivace svolgimento gassoso e dalla massa raffredata si ottiene per cristallizzazione dall'alcool, una tiocromanoneptatiazina che possiede gli stessi caratteri di quella ottenuta in precedenza, partendo dall'acido eptatiazinbenzotiopropionico XI. Questa concordanza di prodotti dimostra dunque che il tiocromanone ottenuto dall'acido aminotioresorcindipropionico, risponde alla form. IX.

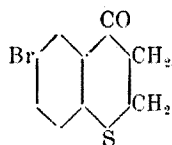
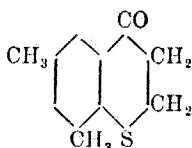
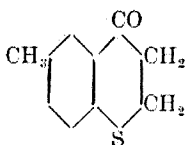
([8]) Ber., 56, 1415 (1923).

H2N
COOHCH2CH2S
SCH2CH2COOH
H2N
SCH2CH2COOH
S
CH2
CO
CH2
VIII)
H2N
COOHCH2CH2S
CO
CH2
CH2
S
IX)
4
5
6
7
3 H2C
CO—NH—
CH2—S—
2
1
8
9
SCH2CH2COOH
XI)
CO
H2N
CH2
CH2
S
S
CH2
CO
CH2
X)
CO
7
6
5
4
3
CO—NH—
CH2
3 H2C
CH2—S—
2
CH2
9
10
11
1
S
XII)

È da osservare il fatto che, mentre il prodotto VI che pur contiene due gruppi tiocromanonici, è colorato in giallo citrino, i tiocromanon-derivati VII e IX sono intensamente colorati in giallo e in rosso-arancio: il tiocromanone invece [9]

CO / CH_2 / CH_2 / S

è una sostanza incolora, come del resto sono incolori i seguenti tiocromanoni fin'ora noti [10] contenenti sostituenti nel nucleo benzenico:

CH_3 — CO — CH_2 — CH_2 — S

CH_3 — CO — CH_2 — CH_2 — CH_3 S

Br — CO — CH_2 — CH_2 — S

Il fattore dunque della colorazione è verosimilmente da ricercarsi nella natura, nel numero e nella posizione dei sostituenti e forse anche nella possibilità di forme tautomere che possono originarsi nel nucleo eterociclico.

Tutti i tiocromanoni noti fin'ora, dànno con acido solforico concentrato soluzioni colorate, ed anche i prodotti da me preparati contenenti l'anello tiocromanonico, si disciolgono in acido solforico concentrato dando colorazioni rosso-aranciate; l'acido bibromotiocromanontiopropionico VII dà una soluzione colorata in azzurro purissimo - Arndt e Pusch [11] constatando che il 6-metiltiocromanone, sostanza incolora, forma con l'acido perclorico e con l'acido clorostannico sostanze cristalline colorate, ammettono che tali colorazioni dipendano dalla diretta formazione di sali di solfonio: infatti, i solfoni di tali sostanze non avendo la possibilità di formare sali di solfonio, non dànno con acido solforico soluzioni colorate.

PARTE SPERIMENTALE

Acido tiorescrcin-β-dipropionico (form. II)

Gr. 5 di tioresorcina distillata nel vuoto, vengono disciolti in poco alcool a 95° e addizionati di una soluzione acquosa diluita di gr. 2,81, di idrato sodico. A parte si prepara il sale sodico dell'acido β-cloro-

[9] Ber., 56, 1278 e 1822 (1923). [10] Ber., 58, 1617 (1925). [11] Ber., 58, 1648 (1925)

propionico sciogliendo gr. 3 75 di carbonato sodico in acqua e addizionando questa soluzione di gr. 7,65 di acido cloropropionico.

Si uniscono le due soluzioni e si riscalda per qualche tempo a b.m.: la reazione è finita quando un piccolo saggio della soluzione raffreddata e acidificata con un acido minerale diluito, non svolge più odore di mercaptano, mentre il precipitato che si forma cristallizza immediatamente. Si lascia allora raffreddare la soluzione, si filtra se occorre, e si acidifica con acido solforico o acido cloridrico diluito. Precipita così l'acido tioresorcindipropionico come sostanza bianca, in parte oleosa che rapidamente cristalizza: raccolta, lavata ed essicata su piatto poroso, si purifica per ripetute cristallizzazioni dal benzolo

trov. %: C 50.11; H 5,07.

per $C_{12}H_{14}O_4S_2$ calc. : 50,35; 4,89.

Una titolazione del composto eseguita con Na OH n/10, indicatore fenolftaleina, diede

trov. %: NaOH 27,62.

per $C_{12}H_{14}O_4S_2$ calc. : » 27,97.

L'acido tioresoroindipropionico cristallizza dal benzolo in bianche lamine aggruppate, p.f. 123-124°; è pure solubile in acqua bollente, in alcool e in acido acetico concentrato bollente, e in etere etilico.

Acido 4-6-bibromo 1-3-fenil-β ditiopropionico (form. III)

Gr. 4 di acido tioresorcindipropionico vengono disciolti a caldo in circa 20 cmc. di acido acetico glaciale e dopo raffreddamento, addizionati di 5 gr. di bromo disciolti in 10 cmc. di acido acetico concentrato. Si nota un sensibile aumento di temperatura e un notevole sviluppo di vapori di HBr: raffreddando con acqua comincia in breve tempo un'abbondante cristalizzazione del bibromoderivato. Si lascia in riposo qualche ora quindi si raccoglie alla pompa: il prodotto ottenuto si purifica per cristallizzazione dall'acido acetico concentrato e bollente

trov. %: Br. 35,86.

per $C_{12}H_{12}Br_2O_4S_2$ calc. : 36,08.

L'acido bibromotioresorcindipropionico cristallizza dall'acido acetico in begli aghetti bianchi p.f. 184°: è pure solubile in alcool e in acqua bollente, dalle cui soluzioni cristallizza per raffreddamento.

Acido 4-nitro-1-3 fenil-β-ditiopropionico (form. IV)

Grammi 4 di acido tioresorcindipropionico finemente macinati si ricoprono con 10-12 cmc. di acido nitrico così diluito: acido nitrico d.

1,40 cmc. 6,5 acqua 3,5 e quindi si agita vivamente raffreddando con acqua il recipiente in cui si fa la nitrazione. Non si può evitare con questo trattamento un sensibile svolgimento di vapori nitrosi: dopo breve agitazione tutto è passato in soluzione, ma subito dopo comincia a cristallizzare abbondantemente il nitroacido, mentre la massa si fa assai densa. Dopo pochi minuti di riposo si diluisce il tutto in acqua fredda, e quindi si raccoglie alla pompa il prodotto separatosi. L'acido si purifica facendolo ripetutamente cristallizzare dall'acqua bollente.

per $C_{12}H_{13}O_6NS_2$ calc. : 4.23.
trov. $^0/_0$: N 4,06.

L'acido nitrotioresorcindipropionico si presenta come sostanza gialla che dall'acqua cristallizza in sottili aghetti che fondono a 157° con schiumeggiamento.

È pure solubile in alcool, acido acetico concentrato, etere etilico: ben poco solubile in benzolo.

Diluendo nuovamente e lasciando in riposo qualche giorno le acque madri nitriche da cui fu ottenuto l'acido nitrotioresorcindipropionico, si va separando un nuovo prodotto gialliccio che rappresenta forse una miscela di prodotti di ossidazione del nitroacido: di questi composti non mi sono per ora occupato.

Acido-4-amino-1,3 fenil-β-tiopropionico (form. V)

La riduzione del nitroacido si compie con rendimenti quasi quantativi, con stagno e acido cloridrico.

Gr. 4 di acido nitrotioresorcindipropionico finemente macinati vengono posti in una bevuta munita di allunga, ricoperti abbondantemente di acido cloridrico concentrato e addizionati a piccole porzioni di limatura di stagna. Riscaldando sul b.m. il nitroacido passa poco a poco in soluzione, che assume ancora il colore giallo del nitroacido; quando però la riduzione è completa questa colorazione caratteristica scompare mentre si ottiene una soluzione chiara, ancora alquanto gialliccia. Si diluisce allora abbondamente con acqua distillata, si precipita lo stagno con acido solfidrico, e si concentra la soluzione filtrata in capsula aperta fino a che la soluzione comincia ad assumere una lieve colorazione viola. Si decolora allora con carbone animale e si finisce la concentrazione in corrente di idrogeno. Lasciando in riposo la soluzione concentrata, cristallizza il cloridrato dell'aminoacido la cui separazione si completa aggiungendo alla soluzione un ugual volume di HCl concentrato. Il cloridrato disciolto in poca acqua e riprecipitato con HCl conc.

si separa in bianchi ciuffi cristallini p.f. 187°: diazotato con acido nitroso copula con i vari copulanti formando coloranti azoici.

Il cloridrato sciolto in acqua e trattato con carbonato sodico sino a reazione neutra al rosso congo, precipita l'amino acido libero, da prima come sostanza oleosa, che però subito cristallizza. Si purifica cristallizzandola dall'acqua bollente, e decolorandone se occorre la soluzione con carbone animale.

trov. °/₀: N 4,48.

per $C_{12}H_{15}O_4NS_2$ calc. : 4,64.

L'acido aminotioresorcindipropionico cristallizza dall'acqua bollente in bei ciuffi di aghi bianchi p. f. 122°: è pure molto solubile in alcool, poco solubile in benzolo bollente.

α,β,α',β'-TETRAIDRO-[BENZO-1.2, 4.5-DI-(γ-TIOPIRONE)] (form. VI)

Gr. 2 di acido tioresorcindipropionico finemente macinati vengono addizionati di 6-7 cmc. di acido solforico concentrato: agitando accuratamente ben presto la sostanza passa in soluzione che si colora in rosso-arancio sempre più cupo: si lascia in riposo qualche tempo poi si riscalda 1/2 ora a 55-60°: aprendo il recipiente si nota un sensibile odore di SO_2 ciò che dimostra che una piccola parte di sostanza ha subito un processo di ossidazione. Quando la soluzione solforica è fredda si versa in acqua ghiacciata: precipita così una sostanza verdastra peciosa, che ben presto si fa solida e friabile. La sostanza si raccoglie e si lava con soluzione di carbonato sodico per eliminare l'eventuale acido rimasto inalterato, poi si cristallizza ripetutamente dell'alcool bollente.

trov. °/₀: C 57,54 H 4,40.

per $C_{12}H_{10}S_2O_2$ calc. : 57,60 4,10.

Il benzoidroditiopirone si presenta come sostanza colorata in giallo zolfo p. f. 163-164° solubile oltre che in alcool da cui per raffreddamento cristallizza in gruppi di prismi, in acido acetico bollente: con acido solforico concentrato dà una soluzione colorata in rosso-arancio cupo.

ACIDO 6.8-BIBROMOTIOCROMANON-5-TIOPROPIONICO (form. VII)

2 gr. di acido bibromotioresorcindipropionico vengono trattati come precedentemente con 5 cmc. di H_2SO_4 conc. La sostanza si scioglie e assume la colorazione rosso-arancio; riscaldando a 65-70° la colorazione vira poco a poco al giallo-verde, al verde e infine si fa completamente

azzurra: si continua il riscaldamento per breve tempo, poi si versa il tutto in acqua ghiacciata: precipita così una sostanza rossa, la quale se la durata del riscaldamento è stata sufficiente, si rende subito friabile: riscaldando per minor tempo resta alquanto peciosa. In ogni modo preparata, la sostanza contiene molto prodotto pecioso, da cui si purifica per abbondante lavaggio con alcool bollente, o anche bollendola a ricadere con Ac.Acetico conc.: le sostanze resinose si sciolgono mentre resta indisciolto un prodotto giallo carico, polverulento.

Il rendimento è assai scarso poichè durante l'azione dell'ac. solforico concentrato si nota sempre una notevole formazione di SO_2.

Ho cercato di evitare questa ossidazione lasciando a sè molte ore e a freddo la soluzione solforica dell'acido bibromotioresorcindipropionico, ma anche in questo caso si nota sempre assai acuto l'odore di SO_2, mentre la trasformazione in tiocromanone è trascurabile poichè dalla sostanza che si precipita con acqua, si estrae in gran copia il prodotto di partenza inalterato. Occorre dunque perchè avvenga la chiusura del nucleo riscaldare a 65 70° almeno fino a quando la soluzione solforica ha assunto il color bleu. L'acido bibromotiocromanontiopropionico è assai poco solubile nei comuni solventi organici; il prodotto portato all'analisi fu quello ottenuto direttamente dalla preparazione dopo abbondante lavaggio con Ac.Acetico bollente, e poi con alcool

trov. %: Br. 37,20.

per $C_{12}H_{10}Br_2O_3S_2$ calc. : 37,55.

L'acido bibromotiocromantiopropionico ottenuto come precedentemente ho detto, si presenta come sostanza color giallo-carico p. f. 249-252°. Con H_2SO_4 conc. si scioglie con colore bleu-purissimo: si scioglie nelle soluzioni diluite dei carbonati alcalini con colore rosso sangue: dalle soluzioni alcaline precipa inalterato, e così ottenuto assume poi colore rosso-cupo.

Acido 6-aminotiocroman 7-tiopropionico (form. IX)

La sostanza si prepara come i precedenti tiocromanonderivati, e cioè sciogliendo gr. 2 di acido aminotioresorcindipropionico in 9-10 gr. di H_2SO_4 conc. e riscaldando a 65-70° per circa 2 ore: la soluzione assume subito color rosso-arancio; durante il riscaldamento il colore incupisce mentre si sente anche in questo caso sensibile odore di SO_2. Versando in acqua la soluzione non precipita naturalmente alcun prodotto; ma neutralizzando al rosso congo con carbonato sodico l'acidità minerale, si separa una sostanza giallo-arancio peciosa insieme a fiocchi

cristallini dello stesso colore, la cui quantità aumenta col riposo. I fiocchi cristallini rappresentano il prodotto già abbastanza puro che è bene possibilmente raccogliere separatamente dal prodotto pecioso.

Ad ogni modo si purifica il prodotto per cristallizzazione frazionata dall'alcool a 70°: da prima si separa un po' di prodotto pecioso, poi la sostanza gialla, cristallizzata in prismetti p. f. 137°:

trov. %: N 4,69.
per $C_{12}H_{13}O_3NS_2$ calc. : 4,94.

Acido benzochetoidro-1.5-eptatiazin-8-tiopropionico (form. XI)

2 gr. di acido aminotioresorcindipropionico vengono messi in piccolo tubo d'assaggio e riscaldati in b. ad olio mantenendo la temperatnra verso i 200-205°. Già verso i 180-190° dalla massa fusa comincia un vivace svolgimento gassoso; quando questo è cessato si lascia raffreddare e così tutto si rapprende in una massa solida bruna, la quale si polverizza e si lava alquanto con acido cloridrico diluito per asportare l'eventuale aminoacido rimasto inalterato: si puridica il prodotto cristallizzandolo dall'alcool dopo averne decolorata la soluzione con carbone animale: così ottenuto fonde a 205°

trov. %: C 50,39 H 4,26.
per $C_{12}H_{13}O_3NS_2$ calc. : 50,88 4,59.

L'acido eptatiazinbenzotiopropionico si può ottenere anche per riscaldamento a 210-215° del cloridrato dell'aminoacido: i rendimenti però sono peggiori.

Il prodotto è solubile nei carbonati; cristallizza anche dall'acqua bollente da cui si separa in foglioline, bianche. Riscaldato qualche tempo al di sopra del suo punto di fusione si trasforma nella tiocromanoneptatiazina XII.

Tiocromanon-cheto-idro-10-6 eptatiazina (form. XII)

Gr. 1 di acido eptatiazinbenzotiopropionico (form. XI) vengono addi: zionati di 6 gr. circa di H_2SO_4 conc.: agitando con specillo la sostanza passa presto in soluzione la quale si riscalda per circa 1 ora a 60-70° - la soluzione che ha così assunto il solito colore rosso arancio e che svolge soltanto lieve odore di SO_2, viene versata in acqua: così precipita una sostanza grigio-verdastra che viene poi trattata con soluzione diluita di Na_2CO_3 per asportare le lievi quantità di acido rimasto inalterato.

La sostanza si purifica cristallizzandola ripetutamente dall'alcool bollente da cui si separa in belle stanghette prismatiche, lievemente gialliccie p. f. 246°. Una determinazione d'azoto diede

trov. %: N 5,16.

per $C_{12}H_{11}O_2NS_2$ calc. : 5,28.

Riscaldando l'acido aminotiocromantiopropionico verso i 200°, si ha svolgimento gassoso e dalla massa raffreddata si estrae con alcool bollente la tiocromaneptatiazina avente gli stessi caratteri di quella ottenuta in precedenza.

Parma. — Istituto di Chim. Farmac. della R. Università. Luglio 1926.

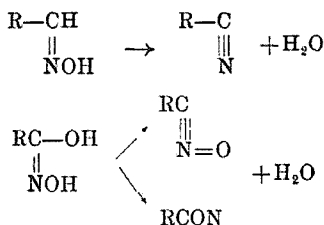
GASTALDI C. - LONGIAVE M. - SIRCANA F. — **La trasposizione di Beckmann nelle ossime degli acidi α-chetoformidrossammici. - (Nota XII).**

I composti isomeri aventi le due forme tautomere R.CO.NHOH e R.C(OH)(=NOH), cioè gli acidi idrossammici, non sono noti nelle due forme desmotrope.

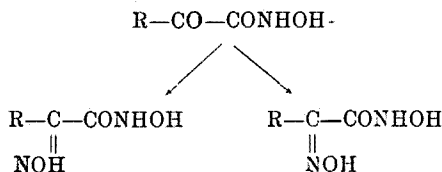
La prima formola li rappresenta con l'aggruppamento bivalente —CONH—, proprio delle forme lattamiche; la seconda con quello, pure bivalente, —C(OH)=N—, delle forme lattimiche, entrambi uniti con radicali dei quali uno è l'ossidrile. Siccome per migrazione dell'atomo d'idrogeno dall'azoto all'ossigeno, si costituisce il doppio legame tra carbonio ed azoto, così, si origina il gruppo bivalente =NOH caratteristico delle monossime, che ci permette quindi di considerarli come tali. Certamente sono composti che possono dare particolari reazioni per il fatto che uno dei radicali è l'ossidrile, come, in modo tutt'affatto particolare, in determinate condizioni, si osserva per le sin-aldossime, dove uno dei radicali è costituito dall'idrogeno. E come le sin-aldossime in presenza di agenti disidratanti eliminano facilmente una molecola di acqua per dare i nitrili corrispondenti, così alcune reazioni degli acidi idrossammici si possono interpretare, nel miglior modo, ammettendo che essi eliminino una molecola di acqua per dare, o gli ossidi dei nitrili, o un aggruppamento ad azoto monovalente, secondo l'ipotesi di Stieglitz [1].

[1] Ber., 42, 2336-3356 (1909).

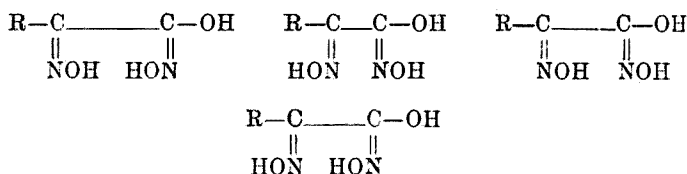
$$\begin{array}{c} R{-}CH \\ \| \\ NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R{-}C \\ ||| \\ N \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{c} RC{-}OH \\ \| \\ NOH \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} RC \\ ||| \\ N{=}O \end{array} \\ \\ RCON \end{array} + H_2O$$

Riferendoci agli *acidi α-chetoformidrossammici che uno di noi per il primo ha preparato*, nei quali R rappresenta un radicale aromatico ([2]), si osserva che essi, come alcune chetossime, portati alla temperatura di fusione, subiscono la così detta trasposizione di Beckmann dando origine ad ammidi contenenti un atomo di carbonio in meno.

Così dall'acido benzoilformidrossammico, parabromobenzoilformidrossammico, parametilbenzoilformidrossammico, si ottengono le rispettive ammidi. In questo caso essi si comportano come monossime e tale dato sperimentale permetterebbe anche di dedurre che allo stato solido essi abbiano la struttura R.CO(COH)(=NOH), a meno che non si ammetta che, per azione della temperatura, la sostanza rappresentata dalla prima formula non si isomerizzi nella seconda come, in casi analoghi, si è osservato per le chetoenol forme ([3]).

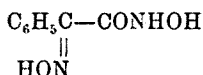
Se noi attribuiamo agli acidi α-chetoformidrossammici la formola strutturale R.CO.CO—NHOH, sostituendo in essi l'ossigeno carbonilico in α, rispetto all'aggruppamento —CONHOH, con l'ossimino gruppo, si può, secondo la teoria di Hantzsch e Werner teoricamente prevedere la esistenza di due forme stereomere dell'ossima risultante:

mentre, assegnando loro la seconda formola R.CO.C(OH)(=NOH) teoricamente si può prevedere l'esistenza di quattro forme stereomere, cioè di quattro diossime:

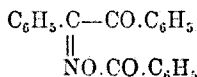
([2]) Questa Gazzetta, **54**, 223 (1924); **54**, 590 (1925); **56**, 206 (1925). ([3]) Ann., **293**, 70 (1896); **306**, 332 (1899).

```
R—C————C—OH      R—C——C—OH      R—C————C—OH
  ||     ||          ||   ||          ||    ||
  NOH   HON         HON  NOH         NOH   NOH

                R—C————C—OH
                  ||     ||
                 HON    HON
```

Per quanto uno di noi ha riferito, sono già note due ossime derivanti dagli acidi α-chetoformidrossammici che sono state distinte con le lettere α e β [4].

Con le ricerche che esponiamo in questa Nota, intendiamo iniziare lo studio del comportamento di queste ossime per assegnare loro una formola di struttura che si accordi coi risultati sperimentali.

Se sulla forma α dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (p. f. 177°) si fa agire, nelle condizioni che si esporranno in seguito, il pentacloruro di fosforo, si ottiene l'anilide dell'acido ossalidrossammico C_6H_5.NH.CO.C(OH)(=NOH). Per quanto prima si riteneva, prescindendo da qualsiasi ipotesi sulla costituzione dell'aggruppamento —CO.NH.OH in esse contenuto, si dovrebbe ammettere che nella forma α dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico, l'ossidrile si trovi dalla stessa parte del fenile:

```
C6H5C—CONHOH
    ||
   HON
```

Però dalle recenti ricerche di Meisenheimer che, dal punto di vista sperimentale, sembrano molto convincenti [5], risulterebbe che la trasposizione nelle monossime del benzile avviene, non con l'ossidrile in posizione sin, ma con quello in posizione anti. Infatti detto Autore, ossidando con miscela cromica o con ozono in soluzione di tetracloruro di carbonio, il trifenilisosazolo, ha ottenuto il benzoilderivato della β-benzilmonossima e siccome, per il modo col quale si origina, gli spetta la configurazione:

```
C6H5.C—CO.C6H5
     ||
     NO.CO.C6H5
```

così, modificando le formole spaziali delle monossime del benzile, ha, di conseguenza, modificato anche quelle delle diossime. Volendo ora

(4) Questa Gazzetta, 54, 224 (1924); 55, 201 (1925). (5) Ber., 54, 3206 (1921); 57, 276 (1924); 59, 283 (1924).

mettere in accordo i rsultati delle ricerche di Meisenheirner; col comportamento dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico verso il pentacloruro di fosforo, si dovrebbe ammettere che in essa l'ossidrile si trova in posizione anti rispetto al fenile e così si interpreterebbe la formazione dell'anilide dell'acido ossalidrossammico. Questo risultato sperimentale, è il fatto già noto (6) che dal triacetilderivato della forma α, per saponificazione, e dal derivato disodico per riscaldamento, si ottengono il 3-fenil-5-ossi furo(ab1)diazolo e il fenilidrossifurazano, permette di riscontrare un'analogia perfetta di comportamento tra l'ossima dell'acido benzoilformidrossammico, forma α e la γ diossima del benzile.

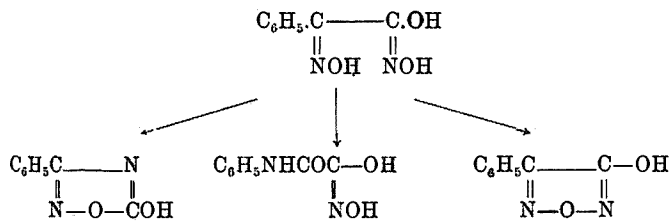
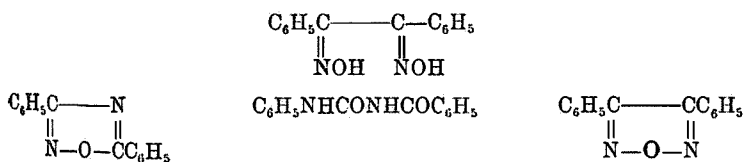
Ossima dell'acidobenzoilformidrossammico (forma α).

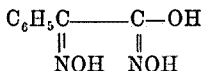
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & — & C.OH \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C & — & N \\ \| & & \| \\ N—O & — & COH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5NHCOC—OH \\ \| \\ NOH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} C_6H_5C & — & C—OH \\ \| & & \| \\ N & —O— & N \end{array}$$

γ-benzildiossima.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C & — & C—C_6H_5 \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{array}$$

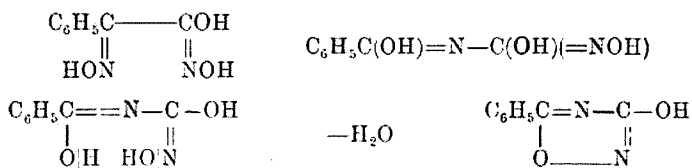
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C & — & N \\ \| & & \| \\ N—O & — & CC_6H_5 \end{array} \qquad C_6H_5NHCONHCOC_6H_5 \qquad \begin{array}{ccc} C_6H_5C & — & CC_6H_5 \\ \| & & \| \\ N & —O— & N \end{array}$$

Siccome si attribuisce alla γ-benzildiossima la forma amfi, così, si potrebbe derivare per l'ossima, dell'acido benzoilformidrossammico la configurazione amfi, con due ossidrili dalla stessa parte:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C & — & C—OH \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{array}$$

L'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma β), trattata con pentacloruro di fosforo nelle identiche condizioni d'esperienza della

(6) Questa Gazzetta, 55, 202 (1925).

forma α, fornisce invece quantità rilevanti di benzonitrile e piccole quantità di un composto fusibile a 170-175°, che dà un sale di rame simile, per colorazione, e quello del fenilidrossifurazano, sulla costituzione del quale per ora, non possiamo pronunciarci. Possiamo però escludere si tratti del 5-fenil-3-ossi-furo (ab_1) diazolo, che si poteva supporre risultasse per anidrificazione del benzoilderivato dell'ammidossima dell'acido carbonico, originatosi in seguito ad una trasposizione analoga a quella che subisce l'α-benzilmonossima, per azione del cloruro di benzoile, perchè il benzoilderivato dell'ammidossima dell'acido carbonico da noi preparato, non si anidrifica neppure per azione dell'anidride acetica.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C & \text{——} & COH \\ \| & & \| \\ HON & & NOH \end{array} \qquad C_6H_5C(OH)=N-C(OH)(=NOH)$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}{=}N-C-OH \\ \;\;|\qquad\quad\;\; \| \\ \;OH\;\; HON \end{array} \qquad -H_2O \qquad \begin{array}{l} C_6H_5C=N-C-OH \\ \;\;|\qquad\qquad \| \\ \;O\text{———}N \end{array}$$

Se sul sale monosodico dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico, forma α, ben secco e sospeso in benzene si fa agire il cloruro di acetile si ottiene il 3-fenil-5-ossi-furo (ab_1) diazolo e un'altra sostanza che, data la piccola quantità, non abbiamo potuto caratterizzare, che riteniamo sia l'ossima dell'acido benzoilformidrossammico forma β.

Anche per azione del cloruro di benzoile si ottennero delle interessanti sostanze, sulle quali comunicheremo in prossime Note, proseguendo le ricerche sulle due forme dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico.

Concludendo, per le ricerche finora esposte anche in precedenti Note, risulta che la forma α dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico si comporta come una diossima alla quale si potrebbe attribuire la configurazione amfi:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{——} & COH \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{array}$$

PARTE SPERIMENTALE.

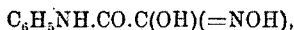
Le due ossime nell'acido benzoilformidrossammico, forma α e forma β che impiegammo per le ricerche che ora esponiamo, vennero preparate secondo indicazioni già esposte in altre Note.

Azione del PCl_5 sull'ossima dell'acido benzoilformidrossammico forma α. — Gr. 3 di ossima ben secca e polverizzata, si sospendono in 200 cc. di etere distillato più volte su sodio e si scalda per un'ora all'ebollizione. Per tal modo una parte dell'ossima passa in soluzione. Dopo raffreddamento si aggiunge un egual peso di PCl_5 bene polverizzato, ed il tutto si lascia a temperatura ambiente per 12 ore, dopo di che la miscela, poco per volta, si versa in acqua ghiacciata. La soluzione eterea si lava, il solvente si distilla, ed il residuo solido, che odora fortemente di benzonitrile, si cristallizza dall'acqua. Si ottiene così una sostanza in prismetti incolori fusibili a 159°.

trov. °/₀ : 15,42.

per $C_8H_8O_3N_2$ calc. : 15,5.

La soluzione della sostanza. in alcool acquoso dà, con cloruro ferrico intensa colorazione rossa e con acetato di rame abbondante precipitato verde-scuro. Riscaldata con idrossido di potassio dà anilina e contemporaneamente un composto di natura acida, che dà un sale di bario insolubile. Ritenendo, per le proprietà riferite, che la sostanza menzionata fosse l'anilide dell'acido ossalidrossammico:

$$C_6H_5NH.CO.C(OH)(=NOH),$$

abbiamo ritenuto opportuno, per il confronto, di prepararla seguendo le indicazioni di Schiff e Monsacchi [7]. Infatti, per azione dell' idrossiammina sull'estere dell'acido ossanilico, abbiamo ottenuto facilmente l'anilide dell'acido ossalidrossammico, che si è dimostrata identica in tutte le sue proprietà, al composto da noi ottenuto per azione del pentacloruro di fosforo sull'ossima dell'acido benzoilformidrossammico; così anche l'acetilderivato. del resto già preparato dagli Autori su menzionati, è uguale a quello da noi ottenuto per acetilazione della sostanza preparata dalla forma α per azione del pentacloruro di fosforo. *Rimane così dimostrato che per azione del pentacloruro di fosforo sull'ossima dell'acido benzoilformidrossammico forma α si ottiene l'anilide dell'acido ossalidrossammico.*

Azione del PCl_5 sulla forma β. — A gr. 4 di sostanza, fusibile a 189-191°, ben secca e polverizzata, si aggiungono 150 cc. di etere e si riscalda per un'ora.

Una piccola quantità della sostanza passa così in soluzione. Dopo raffreddamento si aggiungono 4 gr. di PCl_5 e si lascia il tutto a tem-

(7) Annn., 288, 317.

peratura ambiente. La miscela si versa in acqua ghiacciata; l'etere si lava, si secca sul solfato sodico e si distilla. Il residuo è costituito per la maggior parte da benzonitrile e da una sostanza solida ehe si purifica assai facilmente facendone il sale di rame. Decomponendo quest'ultimo con acido cloridrico diluito, cristallizzando il prodotto dall'acqua si ottiene una sostanza in prismetti incolori fusibile a 170-175° con leggera decomposizione che non è il fenilidrossifurazano, quantunque il sale di rame lo ricordi molto nel colore. Nell' ipotesi che si trattasse del 5-fenil-3-ossi-furo (ab_1) diazolo, che poteva originarsi per anidrificazione del benzoilderivato dell'ammidossima dell'acido carbonico, abbiamo ritenuto opportuno preparare questa sostanza, che non si trova descritta nella letteratura chimica facendo agire l' idrossilammina sul benzoiluretano.

Da ricerche preliminari fatte con piccole quantità di sostanze, abbiamo osservato che il benzoilderivato dell'ammidossima dell'acido carbonico si ottiene assai facilmente per azione dell' idrossilammina sul benzoiluretano, Questa sostanza è stabile e non si anidrifica neanche per azione dell'anidride acetica, però sul suo comportamento ci riserviamo di comunicare, illustrandone meglio le proprietà, in una prossima Nota.

Azione del cloruro di acetile sul sale monosodico dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma α). — Gr. 1,72 di sale monosodico della forma α, ben secco e polverizzato, si sospendono in cc. 30 di benzene anidro e si trattano poi con gr. 0,42 di cloruro di acetile. Si lascia in riposo per qualche tempo, si riscalda alla ebollizione e si raccoglie la sostanza su filtro. Questa, dopo eliminazione del benzene, si lava bene e si cristallizza dall'acqua. Si possono così, senza difficoltà, separare due composti dei quali uno, poco solubile nell'acqua, è il 3-fenil-furo(ab_1)diazolo (p. f. 202°) mentre l'altro, che si separa dalle acque madri, riteniamo sia l'ossima dell'acido benzoilformidrossammico forma β:

trov. %: N 17,15.
per $C_8H_6O_2N_2$— calc. : 17,30.

Sassari. — Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università. Luglio 1926.

GASTALDI C. e PRINCIVALLE E. — Sulla influenza dei radicali nella sintesi dei composti triazolici 1-2-4. - (Nota XIII).

Per quanto è noto, risulta che il decorso di molte reazioni e sintesi organiche è influenzato, oltre che dalle condizioni sperimentali, dai radicali o dai sostituenti che agevolano, oppure ostacolano un determinato processo sintetico ([1]).

Nel corso delle ricerche sulle sintesi dei composti triazolici 1-2 4 dagli arilidrazoni degli acidi α-chetoformidrossammici abbiamo ora osservato un fatto interessante: cioè lo svolgimento della reazione è influenzato dal carattere del radicale dell'acido idrossammico.

Uno di noi, finora, si era limitato a studiare la trasformazione, in composti triazolici, degli arilidrazoni dell'acido acetilformidrossammico ([2]).

Come è noto, con questo processo sintetico, si ottengono due composti triazolici:

```
                                         N=C—Alc(Ar)        N=C—Alc(Ar)
                      Azione anidri  ↗   |      >NH   ⇄     |      >N
        NOH                              Ar₁—N—CO           Ar₁—N—C—OH
        ||
Alc(Ar)—C—C—OH
        ||
Ar₁—NH—N              Azione anidri  ↘   N=C—Alc(Ar)
                                         |      >N
                                         Ar₁—N—C—Acl
```

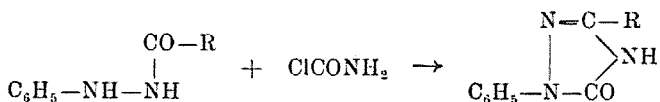
Continuando le nostre ricerche, obbiamo osservato che il fenilidrazone dell'acido benzoilformidrossammico ha un comportamento diverso dei precedenti, originandosi da esso esclusivamente l' 1-3-difenil-5-ossitriazolo, ed abbiamo attribuito questo fatto alla natura del radicale dell'acido idrossammico.

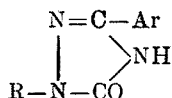
```
      N=C—C6H5
      |    >NH
C6H5—N—CO
```

([1]) Accenniamo anche al particolare comportamento, già da uno di noi osservato del difenilmetilbenzene simmetrico e dell'acido difenilbenzencarbonico simmetrico, verso gli agenti ossidanti (Questa Gazzetta, 45, 257 (1915). Malgrado il carbossile nell'acido difenilbenzencarbonico si trovi in posizione meta rispetto agli altri sostituenti, tuttavia, il decorso dell'ossidazione è influenzato dalla sua presenza. Infatti, esso, per ossidazione, fornisce esclusivamente acido benzentricarbonico, mentre il difenilmetilbenzene dà acido acetico e acido benzoico. ([2]) Questa Gazzetta, 53, 642 (1923); 53, 630 (1923).

Per avvalorare la nostra ipotesi, abbiamo preparato una serie di arilidrazoni, variando opportunamente il radicale dell'idrazina e quello dell'acido idrossammico ed *effettivamente abbiamo sempre constatato che quando il radicale R è aromatico, si formano esclusivamente gli ossitriazoli.*

All'opposto di quanto hanno trovato Rupe e Labhardt ([3]) i quali hanno osservato che la formazione dei composti ossitriazolici del cloruro d'urea con la β-acilfenilidrazina:

$$C_6H_5-NH-NH(-CO-R) + ClCONH_2 \rightarrow \begin{matrix} N=C-R \\ | \quad \rangle NH \\ C_6H_5-N-CO \end{matrix}$$

è impedita dai radicali negativi, noi abbiamo osservato che nel nostro caso, il gruppo negativo facilita la formazione del composto eterociclico pentatomico:

$$\begin{matrix} N=C-Ar \\ | \quad \rangle NH \\ R-N-CO \end{matrix}$$

Quantunque non si possa rigorosamente fare un confronto fra le due sintesi, che sono completamente diverse, tuttavia sussiste la prova che, nel nostro caso, gli ossitriazoli si formano con estrema facilità, quando R è un radicale negativo.

Oltre a ciò si è osservato, negli ossitriazoli, un comportamento che conferma l' influenza del carattere del sostituente.

E' noto che quando si introducono dei radicali negativi al posto di uno o due atomi d'idrogeno, di un atomo di carbonio che ne lega diversi, i rimenenti idrogeni acquistano proprietà acide ([4]). E se il composto, per se stesso, ha carattere acido, questo viene rafforzato dalla introduzione di gruppi negativi nella molecola.

L'opposto si oserva negli ossitriazoli 1-2-4; in essi l' introduzione di radicali negativi nelle molecole, diminuisce il carattere acido.

Gli ossitriazoli nei quali R è di natura alifatica, hanno infatti il carattere di acidi tanto che, a freddo, decompongono i carbonati dei metalli alcalini e vengono anche facilmente acetilati; mentre negli ossitriazoli in cui R è un radicale aromatico, il carattere acido si attenua

([3]) Ber., 33, 233 (1900); Ber, 34, 1092 (1903). ([4]) Conrad. Ann., **204**, 198 (1880).

fino a scomparire quasi completamente, come nel caso dell' 1 fenil-3-parabromofenil-5-ossitriazolo.

Si è inoltre osservato che l'acetilazione degli ossitriazoli dipende dal carattere negativo del sostituente; così, mentre l'1-3-difenil-3-ossitriazolo e l' 1-fenil-3-parabromofenit-5-ossitriazolo non sono acetilabili, tanto che si possono cristallizzare dall'anidride acetica, l'1-fenil-3-tolil-5-ossitriazolo può in parte acetilarsi.

Questo particolare comportamento verso l'anidrice acetica merita di essere accuratamente esaminato, e perciò ci proponiamo di proseguire queste ricerche.

Riassumendo, dalle nostre esperienze, risulta che, nella sintesi dei composti triazolici dagli arilidrazoni degli acidi α-chetoformidrossammici, quando R è un radicale positivo, si formano due triazoli, uno bisostituito e l'altro trisostituito; mentre, quando R è un radicale negativo, si formano esclusivamente i composti triazolici bisostituiti.

PARTE SPERIMENTALE.

Gl acidi acetilformidrossammico, benzoilformidrossammico, parametilbenzoilformidrossammico, li abbiamo preparati seguendo le indicazioni già riferite da uno di noi in Note precedenti ([5]) e con una sintesi analoga abbiamo preparato anche l'acido parabromobenzoilformidrossammico.

Acido parabromobenzooilformidrossammico.

$BrC_6H_4.CO.C(OH)(=NOH)$ oppure BrC_6H_4 CO.CO.NH.OH

Questo composto, non ancora noto, l'abbiamo ottenuto ossimando il parabromofenilgliossal, che abbiamo preparato dai seguenti prodotti intermedi: parabromoacetofenone ([6]); parabromoisonitrosoacetofenone ([7]), composto bisolfitico del parabromoisonitrosoacetofenone.

Da gr. 250 di parabromoacetofenone abbiamo ottenuto gr. 126 di parabromoisonitrosoacetofenone, gr. 183,2 di composto bisolfitico, gr. 60,66 di parabromofenilgliossal, gr. 42 di sale sodico dell'acido parabromobenzoilformidrossammico, gr. 28,5 di acido parabromobenzoilformidrossammico.

([5]) Questa Gazzetta, **53**, 638 (1923); **54**, 223 (1924); **54**, 590 (1924). ([6]) Ber., 24, p. 550. ([7]) Ber., **25**, p, 3465.

Sulla preparazione dei primi prodotti non abbiamo niente da aggiungere perchè, seguendo le indicazioni degli Autori che li hanno preparati, si ottengono con ottima rendita.

Abbiamo invece modificato la preparazione del composto bisolfitico facendo agire la soluzione acquosa del bisolfito sodico, satura di anidride solforosa, sul parabromoisonitroso acetofenone, in presenza di alcool. Le condizioni da noi impiegate sono le seguenti:

Preparazione del composto bisolfitico del parabromoisonitrosoacetofenone.

L'isonitroso, ben polverizzato, si tratta con soluzione bisolfitica al 40 % satura di anidride solforosa, nel rapporto di 1:5; si aggiunge alcool nel rapporto di 0,5:1, e la miscela si riscalda in termostato a 50° per 12 ore. Il composto si separa in una massa compatta cristallina. Dopo raffreddamento si raccoglie alla pompa, si lava ripetutamente con alcool e si secca all'aria.

Le acque madri forniscono altra piccola quantità di composto bisolfitico.

Preparazione del parabromofenilgliossal $BrC_6H_4—CO—CH\langle^{OH}_{OH}$

Il composto bisolfitico ottenuto con la suddetta preparazione, si decompone riscaldandolo con una soluzione di acido solforico al 15 % nel rapporto 1:20, eliminando per distillazione circa $^1/_{10}$ del volume della miscela.

Per raffreddamento si separa il parabromofenilgliossal il quale, cristallizzato dall'acqua, si ottiene in aghetti leggermente gialli fusibili a 132-134° [8].

[8] Per questo composto si trova sul Beilstein (Handbuch der Organisehen Chemie) un breve sunto di una comunicazione privata di Södubaun che non abbiamo avuto il modo di procurarci. Detto Autore ha ottenuto il prodotto idrolizzando con acqua lo idrato dell'acetilderivato del parabromoisonitrosoacetofenone. Noi non abbiamo ripetuto la preparazione di Söderbaun, in ogni modo il prodotto che abbiamo ottenuto col metodo descritto, fonde esattamente a 132-133° conforme alle indicazioni di detto Autore, e perciò riteniamo che il prodotto da noi ottenuto, sulla costituzione del quale non vi è alcun dubbio; sia uguale a quello ottenuto dall'Autore sopra riferito.

Preparazione del sale sodico dell'acido parabromobenzoilformidrossammico $C_8H_3O_3NBrNa$.

Gr. 5 di parabromofenilgliossal si sciolgono, riscaldando, in 30 cc. di alcool metilico; si aggiungono gr. 3,8 di acido benzensolfoidrossammico, e quindi. dopo raffreddamento, e tenendo la miscela immersa nell'acqua ghiacciata, cc. 10 di idrossido di sodio al 20 %. Appena ultimata l'aggiunta dell' idrossido comincia a separarsi il sale sodico, che si raccoglie alla pompa e si lava bene con alcool.

Si presenta come una polvere microcristallina leggermente giallognola, un po' solubile nell'acqua con manifesta reazione alcalina.

Dei sali di questo acido riferiremo in un'altra Nota.

trov. %: Na 8,52.

per $C_8H_5O_3NBrNa$ calc. : 8,64.

Preparazione dell'acido parabromobenzoilformidrossammico

$BrC_6H_4-CO-C(OH)(=NOH)$ oppure $BrC_6H_4-CO-CO-NH-OH$.

Il sale sodico, sospeso in acqua, si decompone con acido cloridrico.

L'acido così ottenuto, cristallizzato dall'acqua, si presenta in aghetti bianchi, splendenti, fusibili a 141° con decomposizione.

E' poco solubile a freddo e discretamente a caldo nell'acqua, nell'etere e nel benzene; poco a freddo e molto a caldo nell'alcool e nell'acido acetico glaciale, pressochè insolubile anche a caldo nel cloroformio.

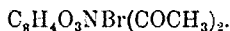
trov. %: N 6,050.

per $C_8H_6O_3NBr$ calc. : 5,738.

Paeabromobenzammide dall'acido parabromobenzoilformidrossammico.

Portando alla temperatura di fusione, l'acido parabromobenzoilformidrossammico, si ha una reazione vivacissima con svolgimento d'anidride carbonica e con formazione di parabromobenzammide. La reazione è così netta che si può farla in un tubetto per punti di fusione; infatti dopo la reazione, la sostanza che si forma, fonde esattamente a 186° come la parabromobenzammide.

DIACETILDERIVATO DELL'ACIDO PARABROMOBENZOILFORMIDROSSAMMICO

$C_8H_4O_3NBr(COCH_3)_2$.

Si tratta l'acido parabromobenzoilformidrossammico con anidride acetica e acetato sodico fuso. Si separa il diacetilderivato che, cristallizza dall'alcool in prismi incolori fusibili a 121° (9).

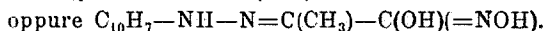
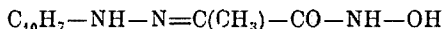
Da gr. 2 di acido abbiamo ottenuto gr. 2 di diacetilderivato.

E' insolubile anche a caldo nell'acqua poco solubile a freddo e discretamente a caldo nell'alcool.

trov. %: N 4,09.
per $C_{12}H_{10}O_5NBr$ calc. : 4,26.

Idrazoni.

α-NAFTILIDRAZONE DELL'ACIDO ACETILFORMIDROSSAMMICO

$$C_{10}H_7-NH-N=C(CH_3)-CO-NH-OH$$
oppure $C_{10}H_7-NH-N=C(CH_3)-C(OH)(=NOH)$.

Si ottiene per azione del cloridrato di α-naftilidrazina sul composto bisolfitico dell'acido acetilformidrossammico. Cristallizzato dall'alcool si presenta in laminette leggermente colorate in giallo; fusibili a 185-186° con decomposizione.

Da gr. 10 di composto bisolfitico abbiamo ottenuto gr. 4,5 di α-naftilidrazone.

trov. %: N 16,74.
per $C_{13}H_{13}O_2N_3$ calc. : 17,28.

ACETILDERIVATO $C_{10}H_7-NH-N=C(CH_3)-C(OH)(=NO-CO-CH_3)$
oppure $C_{10}H_7-NH-N=C(CH_3)-CO-NH-O-CO-CH_3$.

Si prepara riscaldando l'α-naftilidrazone con anidride acetica e aggiungendo, dopo raffreddamento, dell'acetato sodico fuso. Si decompone l'anidride acetica con acqua; il prodotto si separa in laminette giallo-

(9) **Sulla struttura di questo composto, ci riserviamo di comunicare.**

aranciate; cristallizzato dall'alcool si presenta sotto forma di laminette gialle fusibili a 118°.

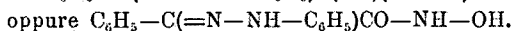
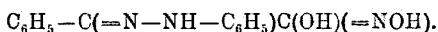
Da gr. 10 di α-naftilidrazone abbiamo ottenuto gr. 9,6 di acetil derivato.

trov. %: N 14,78.

per $C_{15}H_{15}O_3N_3$ calc. : 14,74.

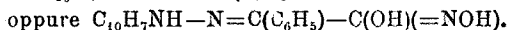
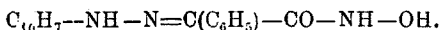
Fenilidrazone dell'acido benzoilformidrossammico

$C_6H_5-C(=N-NH-C_6H_5)C(OH)(=NOH)$.

oppure $C_6H_5-C(=N-NH-C_6H_5)CO-NH-OH$.

L'abbiamo preparato seguendo le indicazioni già note [10].

α-naftilidrazone dell'acido benzoilformidrossammico

$C_{10}H_7-NH-N=C(C_6H_5)-CO-NH-OH$.

oppure $C_{10}H_7NH-N=C(C_6H_5)-C(OH)(=NOH)$.

Si ottiene per azione del cloridrato di α-naftilidrazina sul sale sodico dell'acido benzoilformidrossammico. Cristallizzato da alcool acquoso si presenta in aghetti gialli fusibili a 164-165° con decomposizione.

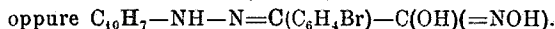
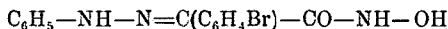
Da gr. 6 di sale sodico abbiamo ottenuto gr. 5,2 di α-naftilidrazone.

trov. %: N 13,4.

per $C_{18}H_{15}O_2N_3$ calc. : 13,8.

Fenilidrazone dell'acido parabromobenzoilformidrossammico

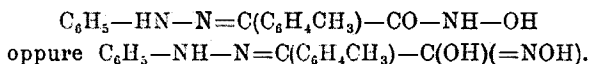
$C_6H_5-NH-N=C(C_6H_4Br)-CO-NH-OH$

oppure $C_{10}H_7-NH-N=C(C_6H_4Br)-C(OH)(=NOH)$.

L'abbiamo preparato trattando la soluzione alcoolica dell'acido parabromobenzoilformidrossammico con una soluzione acetica di fenilidrazina. Si cristallizza dall'alcool e, profittando della diversa solubilità si possono isolare due isomeri: uno, il meno solubile (α) in aghetti leggermente colorati in giallo, fusibili a 185-186° con decomposizione.

[10] Questa Gazzetta, 54, 225 (1924).

L'altro (β) si ottiene dalle acque madri della cristallizzazione della miscela e si presenta in esili aghi gialli, fusibili a 170° con decomposizione ([11]).

(forma α) : trov. %: N 12,12.
per $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$ calc. : 12,58.
(forma β) : trov. %: N 12,40.
per $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$ calc. : 12,58.

Fenilidrazone dell'acido parametilbenzoilformidrossammico

$$C_6H_5-HN-N=C(C_6H_4CH_3)-CO-NH-OH$$
oppure $C_6H_5-NH-N=C(C_6H_4CH_3)-C(OH)(=NOH)$.

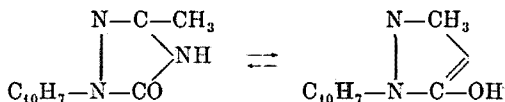
L'abbiamo preparato trattando la soluzione acquosa del sale sodico dell'acido parametilbenzoilformidrossammico con una soluzione acetica di fenilidrazina.

Cristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in aghetti gialli fusibili a 164° con decomposizione.

trov. %: N 15,3.
per $C_{15}H_{15}O_2N_3$ calc. : 15,6.

Triazoli.

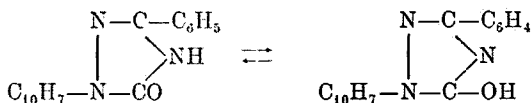
1-α-Naftil 3-metil-5-ossi-1-2-4-triazolo.

$$\begin{array}{c} N-C-CH_3 \\ | \quad \diagdown NH \\ C_{10}H_7-N-CO \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} N-CH_3 \\ | \quad \diagdown \\ C_{10}H_7-N-C-OH \end{array}$$

Si ottiene per fusione dell'acetilderivato. Cristallizzato dall'alcool si presenta in aghetti giallo chiari fusibili a 225°.

Da gr. 6 abbiamo ottenuto gr. 2 di composto triazolico.

trov. %: N 18,12.
per $C_{13}H_{11}N_3O$ calc. : 18,67.

1-α-naftil-3-fenil-5-ossi-1-2-4-trianzolo.

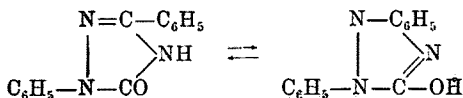
$$\begin{array}{c} N-C-C_6H_5 \\ | \quad \diagdown NH \\ C_{10}H_7-N-CO \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} N-C-C_6H_4 \\ | \quad \diagdown N \\ C_{10}H_7-N-C-OH \end{array}$$

Risulta riscaldando l'idrazone con anidride acetica.

([11]) Sul comportamento di questi due isomeri sono in corso ricerche.

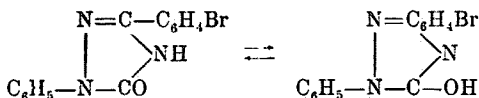
Gr. 1,5 si riscaldano con 10 cc. di anidride acetica alla temperatura di ebollizione. Dopo pochi minuli, per raffreddamento, si separa il composto triazolico in aghetti gialli che fondono a 270°. Rendimento gr. 0,4.

trov. °/₀ : N 14,2.
per $C_{18}H_{13}ON_3$ calc. : 14,6.

1-3-DIFENIL-5-OSSI-1-2-4-TRIAZOLO

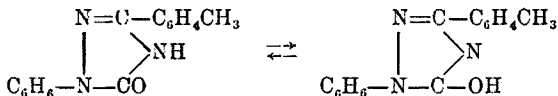
$N{=}C{-}C_6H_5$ | $>NH$ | $C_6H_5{-}N{-}CO$ ⇄ $N{-}C_6H_5$ | $>N$ | $C_6H_5{-}N{-}C{-}OH$

Si ottiene con ottima rendita riscaldando il fenilidrazone dell'acido benzoilformidrossammico con anidride acetica.

1-FENIL-3-PARABROMOFENIL-5-OSSI-1-2-4-TRIANZOLO.

$N{=}C{-}C_6H_4Br$ | $>NH$ | $C_6H_5{-}N{-}CO$ ⇄ $N{=}C_6H_4Br$ | $>N$ | $C_6H_5{-}N{-}C{-}OH$

Si ottiene cristallizzato riscaldando con anidride acetica il fenilidrazone dell'acido parabromobenzoilformidrossammico. Aghetti leggermente colorati in giallo, fusibili a 289°.

trov. °/₀ : N 13,29.
per $C_{14}H_{10}ON_3Br$ calc. : 13,28.

1-FENIL-3-PARATOLIL-5-OSSI-1-2-4-TRIAZOLO.

$N{=}C{-}C_6H_4CH_3$ | $>NH$ | $C_6H_6{-}N{-}CO$ ⇄ $N{=}C{-}C_6H_4CH_3$ | $>N$ | $C_6H_6{-}N{-}C{-}OH$

Risulta riscaldando l'idrazone con anidride acetica. Cristallizzato dall'alcool fonde a 264°.

Le acque madri della preparazione, diluite con acqua, forniscono l'acetilderivato dell'1-fenil-3-paratolil-5-ossi 1-2-4-triazolo, il quale, cristallizzato dall'acqua, si ottiene in prismi incolori fusibili a 134°. Saponificato con idrossido di sodia al 10 °/₀ fornisce il rispettivo triazolo fusibile a 264°.

trov. °/₀ : N 16,3.
per $C_{13}H_{31}ON_3$ calc. : 16,7.

IDRAZONI	TRIAZOLI BISOSTITOITI	TRIAZOLI TRISOSTITUITI
$CH_3-C-CO-NH-OH$ $\vert$ $N-NH-C_{10}H_7$ α-naftilidrazione dell'acido acetil-formidrossammico	$N=C-CH_3$ $\vert \quad \rangle NH$ $C_{10}H_7-N-C=O$	$N=C-CH_3$ $\vert \quad \rangle N$ $C_{10}H_7-N-C-CH_3$
$CH_3-C-CO-NH-OH$ $\Vert$ $N-NH-C_{10}H_7$ β-naftilidrazone dell'acido acetil-formidrossammico	$N=C-CH_3$ $\vert \quad \rangle NH$ $C_{10}H_7-N-C=O$	$N=C-CH_3$ $\vert \quad \rangle N$ $C_{10}H_7-N-C-CH_3$
$C_6H_5-C-CO-NH-OH$ $\Vert$ $N-NH-C_6H_5$ fenilidrazone dell'acido benzoil-formidrossammico	$N=C-C_6H_5$ $\vert \quad \rangle NH$ $C_6H_5-N-C=O$	—
$C_6H_5-C-CO-NH-OH$ $\Vert$ $N-NH-C_{10}H_7$ α-naftilidrazone dell'acido benzoil-formidrossammico	$N-C-C_6H_5$ $\vert \quad \rangle NH$ $C_{10}H_7-N-C=O$	—
$BrC_6H_4-C-CO-NH-OH$ $\Vert$ $N-NH-C_6H_5$ fenilidrazone dell'acido parabro-benzoiformidrossammico	$N-C-C_6H_4Br$ $\vert \quad \rangle NH$ $C_6H_5-N-C=O$	—
$CH_3C_6H_4-C-CO-NH-OH$ $\Vert$ $N-NH-C_6H_5$ fenilidrazone dell'acido p.metil-benzoilformidrossammico	$N-C-C_6H_4CH_3$ $\vert \quad \rangle NH$ $C_6H_6-N-C=O$	—

Sassari. — Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università.
Luglio 1926.

BAIARDO N. - Sulle ossime degli acidi α-chetoformidrossamici - Nota I [1].

In questa Nota espongo i risultati delle mie ricerche sul comportamento delle ossime dell'acido parametilbenzoilformidrossammico. Recenti ricerche di C. Gastaldi [2] ci hanno fatto conoscere due ossime dell'acido parametilbenzoilformidrossammico che si distinguono nettamente, oltre che per caratteri fisici, anche per il comportamento chimico. Successivamente a queste ricerche G. Ponzio [3] ha contestato l'esistenza delle due suddette ossime, asserendo che ne esiste una sola.

Le due ossime dell'acido parametilbenzoilformidrossammico, distinte con le lettere α e β, non erano state finora bene studiate, essendosi limitato, l'Autore citato, a dare i principali caratteri per caratterizzarle.

Ho perciò ripreso lo studio di questo argomento che, sotto certi punti di vista, è ancora da svilupparsi. Posso affermare che si possono facilmente preparare le due ossime dell'acido parametilbenzoilformidrossammico, una, (forma α) fusibile a 186°, l'altra (forma β) fusibile a 183°. Le due forme si distinguono nettamente per il comportamento verso l'acetato di nichel; infatti, trattando la soluzione acquosa e fredda della prima con l'acetato di nichel, non si ottiene nessun precipitato, nè si osserva variazione di colore; la seconda invece fornisce un abbondante precipitato di color rosso mattone, più o meno accentuato, a seconda della concentrazione e della temperatura.

La prima (forma α), si può isomerizzare facilmente nella seconda per azione simultanea di acido acetico diluito ed acetato di nichel; si ottiene in tal modo il sale di nichel della forma β. Ma dove le due forme si differenziano nettamente, è nel loro comportamento verso l'anidride acetica. Infatti la forma α dà un triacetilderivato fusibile a 107-108°, mentre la forma β, nelle stesse condizioni di esperienza, origina un triacetilderivato fusibile a 121-122°. Io mi sono subito prospettato se i cemposti che si ottengono per azione dell'anidride acetica, rispettivamente sulla forma α e sulla forma β, sono dei veri acilderivati di queste ossime, e per stabilire ciò ne ho studiato i prodotti della saponificazione.

[1] Queste ricerche fatte dal dott. Baiardo sono state suggerite, e seguite da me con la massima diligenza. C. GASTALDI.

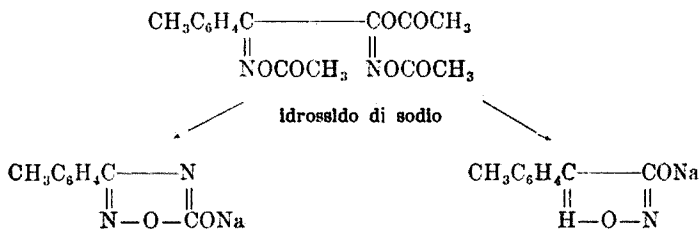
[2] Questa Gazzetta, 64, 591 (1924), 55, 322 (1925). [3] Questa Gazzetta, 56, 257 (1926).

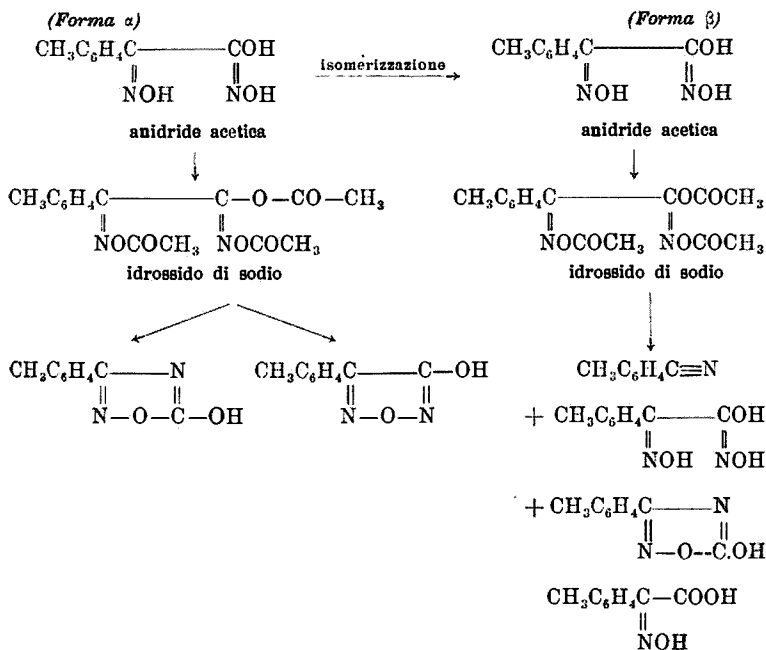
Trattando il triacetilderivato della forma α con idrossido di sodio e poi acidificando, si ottiene una miscela costituita, a parti quasi uguali, di due isomeri: uno è il 3-tolil-5ossi-furo(ab$_1$)diazolo, l'altro, per la sua composizione e grandezza molecolare, si potrebbe considerare come il tolilidrossifurazano. Assieme ai due isomeri si formano sempre delle piccole quantità di ossima dell'acido parametilbenzoilformidrossammico (form. α). Io ritengo che la presenza di questa ultima sostanza sia un dato sufficiente per dedurre che il prodotto da me saponificato è un vero triacetilderivato dell'ossima, ipotesi che sarebbe anche confermata dai seguenti dati sperimentali. Si deve ritenere che, facendo agire sul triacetilderivato l'idrossido di sodio, vengano successivamente eliminati i gruppi acilici e che dai prodotti intermedi risultanti si originino, per trasposizioni successive e per anidrificaziane il 3-tolil-5-ossi-furo(ab$_1$)diazolo e il supposto paratolilidrossifurazano.

Questa interpretazione mi pare avvalorata dal fatto che, il sale sodico (dal qnale io ho sempre ottenuto la forma α allo stato puro), riscaldato per un periodo di tempo si trasforma in quei composti che risultano anche per saponificazione del triacelderivato.

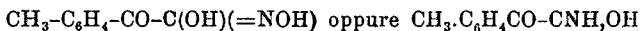
$$
\begin{array}{ll}
CH_3C_6H_4C & \!\!\!—\!\!—\!\!—\!\!—COCOCH_3 \\
\quad\quad\quad\quad \| & \quad\quad \| \\
\quad\quad\quad\quad NOCOCH_3 & \quad NOCOCH_3
\end{array}
$$

idrossido di sodio

$$
\begin{array}{lll}
CH_3C_6H_4C—\!\!—N & \quad\quad & CH_3C_6H_4C—\!\!—CONa \\
\quad\quad\quad\quad \| \quad\quad \| & & \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad \| \\
\quad\quad\quad\quad N—O—CONa & & \quad\quad\quad\quad H—O—N
\end{array}
$$

Affatto diverso è invece il comportamento del triacetilderivato della forma β verso gli idrossidi dei metalli alcalini: infatti i prodotti della saponificazione sono: il p-tolonitrile, l'ossima dell' acido parametilbenzoilformidrossamico (forma β) piccole quantità di 3-tolil-5-ossi-furo(ab$_1$) diazolo e di un'altra sostanza che, per il suo comportamento, ritengo sia l'ossima dell'acido patatolilgliossilico.

Riassumendo, i caratteri più salienti del comportamento delle due ossime e dei loro derivati, sono chiaramente illustrati dal seguente specchietto:

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione dell'acido parametilbenzoilformidrossammico

CH_3-C_6H_4-CO-C(OH)(=NOH) oppure $CH_3.C_6H_4$CO-CNH,OH

Quest'acido che mi è servito per le ricerche, l'ho preparato ossimando il paratolilgliossal nelle condizioni indicate da C. Gastaldi ([3]).

Da 10 preparazioni di gr. 5 di paratolilgliossal ([4]) ho ottenuto gr. 31 di sale sodico dell'acido parametilbenzoilformidrossammico.

Per ottenere dal sale sodico l'acido corrispondente, si scioglie a freddo, nella minor quantità possibile di acqua e si decompone poi con acido cloridrico diluito. Si separa immediatamente l'acido allo stato puro, che eventualmente si cristallizza dal benzene, evitando un prolungato riscaldamehto che potrebbe alterarlo.

Da questo solvente si separa in aghetti fusibili a 112° con decomposizione.

([3]) Questa Gazzetta, **54**, 590 (1924). ([4]) L'ho preparato secondo le indicazioni di *Peckmann* Ber., **22**, 2557 (1899).

Preparazione dell'ossima dell'acido parametilbenzoilformidrossammico (forma α). – $CH_3.C_6H_4.C(=NOH)-C(OH)(=HOH)$.

Alcune preparazioni le ho eseguito ossimando l'acido parametilbenzoilformidrossammico, in soluzione acquosa, con cloridrato di idrossillamina in presenza di acetato sodico, altre, trattando il sale sodico con cloridrato di idrossilamina in presenza di acido acetico e acetato sodico. Infine, trattando la soluzione acquosa del sale sodico con la quantità stechiometrica di cloridrato di idrossilamina, che equivale ad ossimare l'acido con idrossilamina libera, si ottengono migliori risultati per il rendimento e la purezza del prodotto.

In ogni modo, pur operando in diverse condizioni, il prodotto fondamentale della reazione è l'ossima dell'acido benzoilformidrossamico, forma α, mescolato a piccole quantità di forma β. Per separure i due isomeri non è opportuno l'impiego dei solventi e invece conviene operare come segue :

Gr. 8 di sostanza si sciolgono, riscaldando in cc. 140 di alcool ed alla soluzione fredda si aggiunge poi una soluzione di etilato sodico, ottenuta sciogliendo gr. 3 di sodio in cc. 45 di alcool ; dopo poco tempo si separa il sale che si raccoglie alla pompa, si secca nel vuoto e si decompone poi con acido cloridrico diluito. Si ottiene così la forma α in laminette incolori, splendenti, fusibili a 186° con viva decomposizione.

Rendimento gr. 5,3 (5).

Le acque madri, previa neutralizzazione con acido acetico ed addizione di acetato di nichel, forniscono il sale di nichel della forma β il quale, decomposto, dà la rispettiva ossima. Questa cristallizzata dall'acqua si presenta in laminette fusibili a 183° con viva decomposizione.

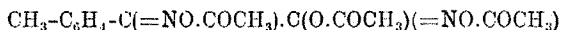
Iosomerizzazione della forma α nella forma β.

Ho già detto che, riscaldando la soluzione acquosa della forma α con acetato di nichel previa aggiunta di piccole quantità di acido acetico, si separa il sale di nichel della forma β di color rosso mattone, il quale, decomposto, fornisce la rispettiva ossima.

(5) In una preparazione dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico ho isolato un'altra sostanza fusibile a 160° che mi riservo di studiare.

Da gr. 4,7 di ossima (forma α) ho ottenuto gr. 5,7 di sale di nichel (forma β) e gr. 2,3 di ossima (forma β) fusibile a 183°.

Preparazione del triacetilderivato dell'ossima (forma α)

$$CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}C(=NO.COCH_3).C(O.COCH_3)(=NO.COCH_3)$$

Si ottiene per azione dell'anidride acetica sulla forma α in presenza di acetato sodico fuso.

Gr. 4,8 di ossima, forma α, ben secca, si frattano con cc. 30 di anidride acetica e gr. 1,5 di acetato sodico fuso: la sostanza si scioglie con leggero riscaldamento. Dopo 24 ore si decompone la miscela con acqua, il prodotto che dopo un po' di tempo solidifica, si lava bene con poca acqua, si polverizza e dopo essicazione all'aria si cristallizza dall'alcool.

Rendimento gr. 5,8.

Prismi incolori fusibili a 107-108°, insolubili in acqua, solubili poco a freddo, discretamente a caldo nell'alcool.

trov. %: N 8,67
per $C_{15}H_{16}N_2O_6$ calc. : 8,83.

Saponificazione del triacetilderivato (forma α)

Gr. 5 di triacetilderivato, ben polverizzato, si trattauo con cc. 25 di idrossido di sodio al 15 %. Un po' alla volta la sostanza passa in soluzione; dopo 24 ore si diluisce con acqua e si aggiunge acido solforico diluito fino a reazione nettamente acida. Si separa una sostanza in fiocchi bianchi che si raccoglie e si lava con acqua. Questa sostanza costituisce una miscela di due isomeri che si separano, nel miglior modo, trattando la soluzione bollente della miscela, con una soluzione di acetato di rame, perchè si separa il sale di rame del supposto paratolilidrossifurazano mentre il 3-tolil-5-ossi-furo(ab$_1$)diazolo, rimane in soluzione.

Il sale di rame si decompone poi con acido solforico diluito e la sostanza che si ottiene si cristallizza dall'acqua; si separa in prismetti incolori fusibili a 192-193° senza decomposizione.

Rendimento gr. 0,85.

È insolubile in acqua, molto solubile, anche a freddo, nell'alcool e nell'acido acetico glaciale.

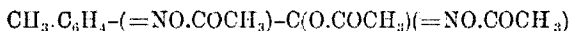
trov. %: N = 15,5
per $C_9H_8N_2O_2$ calc. : 15,9

Le acque dalle quali si è separato il sale di rame, per raffreddamento forniscono il 3-tolil-5-ossi-furo(ab$_1$)diazolo che, cristallizzato dall'acqua, si presenta in laminette incolori fusibili a 220° conforme alle indicazioni di Schubart ([6]).

Rendimento gr. 0,50.

Le acque madri della saponificazione trattate con un eccesso di acetato sodico e acetato di rame forniscono piccole quantità del sale di rame della forma α.

Preparazione del triacetilderivato dell'ossima (forma β)

$$CH_3.C_6H_4-(=NO.COCH_3)-C(O.COCH_3)(=NO.COCH_3)$$

Gr. 4,6 di ossima, forma β, si trattano a freddo con cc. 20 di anidride acetica e gr. 2,8 di acetato sodico fuso polverizzato. Il prodotto della reazione, che dopo qualche tempo si separa, si raccoglie e si lava con acido acetico. Dopo essicazione si cristallizza dall'alcool. Si presenta in cristalli incolori fusibili a 122-123°.

Rendimento gr. 4,40.

Le acque madri diluite con acqua forniscono altra piccola quantità di prodotto.

trov. %: N 8,61.

per $C_{15}H_{16}O_6N_2$ calc. : 8,83.

Saponificazione del triacetilderivato (forma β)

Gr. 2,55 si trattano con una solozione al 15 % di idrossido di sodio. La sostanza, poco per volta, passa in soluzione. Dopo 24 ore si diluisce con acqua, si filtra e si estrae con etere. Per evaporazione del solvente si ottiene il tolonitrile il quale, saponificato, fornisce l'acido p-toluico. Dalla soluzione alcalina si elimina prima l'etere con una corrente d'aria, z poi si acidifica con acido acetico. Si separa così una sostanza che si raccoglie e si cristallizza dall'acqua. Fonde a 212° e ulteriormente purificata a 220$_0$ ed è il 3-tolil-5-ossi-furo (ab$_1$)diazolo. Le acque madri si trattano con un eccesso di acetato sodico e con un eccesso di acetato di rame; si ha un precipitato abbondante, che si raccoglie, si lava con acqua e si decompone con una soluzione al 20 % di acido solforico.

([6]) *Ber.*, **22**, 2436 (1889).

In questo modo si ottiene una miscela di ossima dell'acido parametilbenzoilformidrassammico e di sale di rame di un'altra sostanza. L'ossima è solubile nell'acqua bollente, mentre il sale di rame è insolubile.

Il sale di rame, ben secco, si decompone con idrogeno solforato, sospendendolo in alcool e aggiungendo qualche goccia di acido cloridrico.

Per eliminazione del solvente, alla temperatura ambiente, previa filtrazione, ho ottenuto piccole quantità di sostanza che non ho potuto purificare sufficientemente per farne un punto di fusione esatto, e l'analisi.

Sassari - Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università - Luglio 1926.

BONINO G. B. — Sulle influenze di solubilità.

Già da molti anni autori diversi hanno rivolto i loro sforzi alla ricerca sia teorica sia sperimentale dei fenomeni di solubilità. Specialmente nel caso della solubilità di elettroliti le ricerche teoriche sperimentali sono numerose e basterà ricordare a tale proposito tutta la serie di lavori che, dal 1889 col classico lavoro di Nernst (1) al 1924 coll'importante lavoro di Schärer (2) segna il notevole progresso della teoria generale delle soluzioni.

Anche per i fenomeni di solubilità dei non elettroliti la bibliografia riporta in quest'ultimo quarto di secolo numerosi lavori. Una classe di fenomeni che a tale proposito maggiormente attrassero l'attenzione dei ricercatori è quella delle cosidette « influenze di solubilità ».

E' noto come la solubilità di molte sostanze praticamente non elettrolite (per fermarmi per ora a questa categoria di sostanze) varia notevolmente in un dato solvente per l'aggiunta al solvente stesso di una terza sostanza. Così per esempio hanno avuto una larga applicazione nella pratica farmaceutica tutti quei casi di influenza di solubilità che portavano ad un aumento della solubilità di una sostanza medicamentosa.

(1) Z. Phys. Chem., 4, 372 (1889). (2) Phys. Zeits 25 (7), 145 (1924).

A spiegare l'aumento talvolta notevole della solubilità di una data sostanza per effetto di una seconda si è cercato di utilizzare dei criteri di indole sia chimica sia fisica onde rendersi pure conto caso per caso se tale fenomeno doveva attribuirsi a ciò che chiamasi comunemente « fenomeno di solubilità », ovvero alla formazione di veri e propri composti più o meno labili fra le sostanze disciolte stesse e dotati di una solubilità superiore ad una o ad ambo di essi.

Siccome però anche in qualcuno dei più recenti lavori apparsi il fenomeno della influenza della solubilità nel caso dei non elettroliti non è trattato con tutta la larghezza di vedute teoriche che oggi è possibile in tale campo, ho creduto opportuno di sviluppare in questa nota alcune conseguenze termodinamiche relative all'equilibrio nelle soluzioni particolarmente significative per i fenomeni sopra ricordati.

Ricordo quindi come la condizione di equilibrio in una soluzione porti all'annullamento delle variazioni virtuali del potenziale termodinamico della soluzione stessa e si esprima quindi con : $\delta\omega = 0$

$$\text{con} \qquad (1) \qquad \omega = S - \frac{U + pV}{T}$$

dove S ci rappresenta l'entropia, U l'energia, p la pressione, V il volume e T la temperatura assoluta.

Allorquando la soluzione per la quale si vuol determinare la condizione di equilibrio è così diluita da poter trascurare i termini relativi all'energia potenziale delle molecole del soluto fra di loro, esprimendo l'energia U come una funzione dei rapporti dei numeri delle molecole di ciascuna delle sostanze presenti e del numero totale delle molecole stesse, è abbastanza prossimato trascurare di questa funzione tutti i termini del suo sviluppo in serie di Mac Laurin superiori alla prima derivazione. Si giunge così ad esprimere il potenziale:

$$(2) \qquad \omega = \sum_i n_i(\varphi_i - R \log \gamma_i)$$

dove gli n_i indicano i numeri di molecole (espresse in molecole grammo) di ciascuna delle sostanze presenti nella soluzione (solvente compreso) e :

$$(3) \qquad \varphi_i = s_i - \frac{u_i + pv_i}{T}$$

dove s_i, u_i, v_i sono rispettivamente l'entropia, l'energia molecolare ed il volume del'iesima sostanza presente nella soluzione, R la costante dei gas (riferita alla molecola grammo) e :

$$(4) \qquad \gamma_i = \frac{n_i}{n_0 + n_1 + n_2 + \ldots}$$

la concentrazione molecolare dell'iesima sostanza presente nella soluzione. Si dimostra [3] facilmente che le quantità φ_i sono dipendenti (a pressione costante) dalla temperatura mentre sono indipendenti dalle concentrazioni γ_i.

La sommatoria s'intende estesa a tutte le sostanze presenti nella soluzione (liquido) nonchè alle sostanze presenti in fasi diverse da questa ed in equilibrio con la stessa. Per queste ultime si dovrà verificare la condizione sopra ricordata nei riguardi dell'energia.

Dalla sovrascritta condizione di equilibrio si deducono tutte le ordinarie leggi delle soluzioni la cui applicabilità sarà però limitata a quelle soluzioni per le quali è sufficientemente approssimato esprimere l'energia con il solo primo termine non nullo dello sviluppo di Mac Laurin della funzione sovradetta.

Per una soluzione « qualsiasi » dunque la condizione di equilibrio così dedotta sarà inesatta e le conseguenze non saranno verificate dall'esperienza.

Volendo ricavare una condizione più approssimata si potrebbe (come fece di già H. Jahn [4]) tener conto di altri termini superiori dello sviluppo in serie Mac Laurin ed esprimere così il potenziale ω anche in funzione di questi.

Riesce invece più utile, per determinare la condizione di equilibrio di una soluzione « qualsiasi », seguire un'altra via che permise a Debye e Hückel [5] di porre le basi termodinamiche alla loro teoria delle soluzioni di elettroliti forti. Se indichiamo con:

$$(5) \qquad Z = \Sigma n_i (\varphi_i - R \log \gamma_i)$$

il potenziale di una soluzione « ideale » e con ω il potenziale della soluzione « qualsiasi » che vogliamo studiare è evidente che in generale:

$$(6) \qquad Z \neq \omega.$$

Solo nel caso in cui la soluzione sia di una diluizione quale quella descritta (soluzione ideale):

$$(7) \qquad Z = \omega$$

[3] Vedi, per es., *Planck*, Vorlesugen der Thermodinamik. [4] Z. Phys. Chem., 41, 257 (1902). [5] Phys. Zeits., 24, (9), 185 (1923).

dunque in generale:

$$(8) \qquad \omega = Z - Y.$$

Ma Z è espresso da una sommatoria di termini relativi alle diverse sostanze presenti nella soluzione. Esprimeremo Y quindi con una sommatoria di termini pure relativi alle singole specie di molecole esistenti nella soluzione. Poniamo:

$$(9) \qquad Y = \sum_i n_i \frac{y_i}{T}$$

ne verrà allora:

$$(10) \qquad \omega = \sum_i n_i(\varphi_i - R \log \gamma_i) - \sum_i n_i \frac{y_i}{T}$$

Poniamo ancora:

$$(11) \qquad h_i = e^{\frac{y_i}{RT}}$$

si avrà:

$$(12) \qquad \frac{y_i}{T} = R \log h_i$$

per cui:

$$(13) \qquad \omega = \sum_i n_i(\varphi_i - R \log \gamma_i h_i)$$

Le quantità h_i dipendono (6) dalla pressione, dalla temperatura e dalle concentrazioni γ_i ma non dal numero di molecole n_i. La condizione di equilibrio $\delta\omega = o$ si scriverà:

$$(14) \qquad \delta \sum_i n_i(\varphi_i - R \log \gamma_i h_i) = o$$

ma:

$$(15) \quad \delta \sum_i n_i(\varphi_i - R \log \gamma_i h_i) = \sum_i n_i \delta(\varphi_i - R \log \gamma_i h_i) + \sum_i (\varphi_i - R \log \gamma_i h_i)\delta n_i =$$

$$\sum_i n_i \delta(\varphi_i - R \log \gamma_i) - \sum_i n_i R \delta \log h_i + \sum_i (\varphi_i - R \log \gamma_i h_i)\delta n_i$$

Si dimostra (7) che:

$$\delta(\varphi_i - R \log \gamma_i) = o$$

per cui:

$$(16) \qquad \delta\omega = \sum_i (\varphi_i - R \log \gamma_i h_i)\delta n_i - \sum n_i R \delta \log h_i$$

(6) *Huckel*, Phys. Zeits., 26 (2), 93 (1925). (7) Vedi, per es., ***Planck***, loc. cit.

dove:

$$(17) \qquad n_i \partial \log h_i = \sum_j n_j \frac{\partial \log h_j}{\partial n_i} \partial n_i$$

per cui:

$$(18) \qquad \partial\omega = \sum_i (\varphi_i - R \log \gamma_i h_i) \partial n_i - \sum_j \sum_i R n_j \frac{\partial \log h_j}{\partial n_i} \partial n_i =$$

$$= \sum_i \left[\varphi_i - R \log (\gamma_i) - R \left\{ \log h_i + \sum_j n_j \frac{\partial \log h_j}{\partial n_i} \right\} \right] \partial n_i$$

se si pone:

$$(19) \qquad \log h_i + \sum_j n_j \frac{\partial \log h_j}{\partial n_i} = \log f_i$$

si avrà:

$$(20) \qquad \partial\omega = \sum_i [\varphi_i - R \log \gamma_i f_i] \partial n_i$$

Le quantità f_i sono chiamate i coefficienti di attività dell'iesimo componente nella soluzione data. Tali coefficienti dipendono dalla temperatura palla pressione e dalle concentrazioni. La condizione di equilibrio nel sistema considerato si scriverà dunque:

$$(21) \qquad \sum_i (\varphi_i - R \log \gamma_i f_i) \delta n_i = 0.$$

Ma le trasformazioni virtuali per le quali vale l'equilibrio avvengono in modo che:

$$\partial n_1 : \partial n_2 : \ldots\ldots = \nu_1 : \nu_2 : \ldots\ldots$$

quindi potremo scrivere la (21):

$$(22) \qquad \sum_i (\varphi_i - R \log \gamma_i f_i) \nu_i = 0$$

e ancora:

$$(23) \qquad \frac{1}{R} \sum_i \varphi_i \nu_i = \sum_i \nu_i \log \gamma_i f_i$$

Ma i φ_i sono indipendenti dalle concentrazioni quindi a temperatura e pressione costante si potrà scrivere:

$$(24) \qquad \frac{1}{R} \sum_i \varphi_i \nu_i = \log K$$

dove K a pressione e temperatura costante è una costante indipendente dalle concentrazioni. Si scriverà allora la condizione di equilibrio:

$$(25) \qquad K = \gamma_1^{\nu_1} f_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} f_2^{\nu_2} \gamma_3^{\nu_3} f_3^{\nu_3} \ldots\ldots \gamma_i^{\nu_i} f_i^{\nu_i} \ldots\ldots$$

Vediamo di calcolare ancora la dipendenza di K dalla temperatura:

$$(26) \qquad \frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{\partial \sum_i \nu_i \log \gamma_i f_i}{\partial T} = \sum_i \nu_i \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial T} + \sum_i \nu_i \frac{\partial \log f_i}{\partial T}$$

dove:

$$(27) \qquad \log f_i = \log h_i + \sum_j n_j \frac{\partial \log h_j}{\partial n_i}$$

Tra le quantità h_i e f_i esistono delle relazioni facili a dimostrarsi [8] che si scrivono:

$$(28) \qquad \sum n_i \log h_i = \sum n_i \log f_i$$

ovvero:

$$(29) \qquad \sum_i \sum_j n_i n_j \frac{\partial \log h_j}{\partial n_i} = 0$$

Differenziando la (28) si ha:

$$(30) \qquad \sum_i \partial(n_i \log h_i) = \sum_i \partial(n_i \log f_i)$$

Calcoliamo a parte ambo i membri:

$$(31) \qquad \sum_i \partial(n_i \log h_i) = \sum_i n_i \partial \log h_i + \sum_i \log h_i \partial n_i$$

E d'altra parte:

$$(32) \qquad \sum_i \partial(n_i \log f_i) = \sum_i n_i \partial \log f_i + \sum_i \log f_i \partial n_i$$

[8] Vedi *Huckel*, loc. cit., p. 96.

Ma per la (19):

$$\log f_i = \log h_i + \sum_j n_j \frac{\partial \log h_j}{\partial n_i}$$

per cui:

$$(33) \qquad \sum_i n_i \partial \log f_i = \sum_i n_i \partial \left[\log h_i + \sum_j n_j \frac{\partial \log h_j}{\partial n_i} \right] =$$
$$= \sum_i n_i \partial \log h_i + \partial \sum_i \sum_j n_i n_j \frac{\partial \log h_i}{\partial n_i}$$

e per la (29):

$$(34) \qquad \sum_i n_i \partial \log f_i = \sum_i n_i \partial \log h_i$$

si avrà così:

$$(35) \qquad \sum_i \partial (n_i \log f_i) = \sum_i n_i \partial \log h_i + \sum_i \log f_i \, \partial n_i$$

Paragonando la (31) con la (35) con la (30) si scriverà:

$$(36) \qquad \sum_i \log h_i \, \partial n_i = \sum_i \log f_i \, \partial n_i$$

per cui sostituendo i ∂n_i con i ν_i:

$$(37) \qquad \sum_i \nu_i \log h_i = \sum_i \nu_i \log f$$

e ancora:

$$(38) \qquad \sum_i \nu_i \frac{\partial \log h_i}{\partial T} = \sum_i \nu_i \frac{\partial \log f_i}{\partial T}$$

Allora per la (26) si potrà scrivere:

$$(39) \qquad \frac{\partial \log K}{\partial T} = \sum_i \nu_i \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial T} + \sum_i \nu_i \frac{\partial \log h_i}{\partial T}$$

Ricordiamo che:

$$(11) \qquad h_i = e^{\frac{y_i}{RT}}$$

dove gli y [9] sono delle energie. D'altra parte per la (10)

$$\omega = \sum_i n_i(\varphi_i - R \log \gamma_i) - \sum_i n_i \frac{y_i}{T}$$

dove:

$$\varphi_i = s_i - \frac{u_i + pv_i}{T}$$

ed ancora per la (24):

$$\log K = \frac{1}{R} \sum_i \nu_i \varphi_i$$

Ora la (39) si può scrivere:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} - \sum_i \nu_i \frac{\partial \log h_i}{\partial T} = \sum_i \nu_i \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial T} \tag{40}$$

ovvero:

$$\frac{\partial}{\partial T}(\log K - \sum_i \nu_i \log h_i) = \sum_i \nu_i \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial T} \tag{41}$$

e per la (24):

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{R} \left[\sum_i \nu_i \left\{ (s_i - \frac{u_i + pv_i}{T}) - \frac{y_i}{T} \right\}\right] = \sum_i \nu_i \frac{\partial \log \gamma}{\partial T} \tag{42}$$

E' facile vedere come l'espressione:

$$s_i - \frac{u_i + y_i + pv_i}{T} = \bar{\varphi}_i \tag{43}$$

altro non sia che il potenziale di Planck φ_i relativo alla molecola grammo della sostanza i) nella soluzione « qualsiasi » (reale). Ora è noto che [10]:

$$\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial T} = \frac{r_0}{RT^2}$$

ed allora pure:

$$\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \frac{\partial \bar{\varphi}_i}{\partial T} = \frac{r}{RT^2} \tag{44}$$

[9] Vedi *Huckel*, loc. cit. [10] Vedi *Planck*, **Vorles. d. Thermod. Trad. Franc.** p. 237.

dove r sarà l'effetto termico della trasformazione indicata dai valori ν_i nel sistema considarato (soluz. reale). Ma per la (42):

$$\frac{1}{R}\sum_i \nu_i \frac{\partial \bar{\varphi}_i}{\partial T} = \sum_i \nu_i \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial T} \tag{45}$$

Per cui nella soluzione « qualsiasi » considerata:

$$\sum_i \nu_i \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial T} = \frac{r}{RT^2} \tag{46}$$

Noto come nel caso di una soluzione infinitamente diluita (soluzione ideale) la condizione di equilibrio si scrive:

$$\log K = \sum_i \nu_i \log \gamma_i \tag{47}$$

ed allora *per questo speciale* caso:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{r_0}{RT^2} \tag{48}$$

Poste così le relazioni fondamentali dell'equilibrio in una soluzione « qualsiasi » veniamo a trattare più propriamente i fenomeni di solubilità che c'interessano.

Si abbia un sistema formato da una soluzione (reale) contenente n^0 molecole di solvente (che indicheremo con 0), n_1 molecole di soluto 1 e n_2 molecole di un'altra sostanza disciolta che indico con 2.

Tale soluzione alla data temperatura e pressione sia in equilibrio con una fase solida costituita dalla sostanza 1. Dunque la soluzione nelle date condizioni sarà *satura* della sostanza 1 e la concentrazione γ_1 della stessa sostanza nella soluzione sarà la concentrazione di saturazione, ovvero la solubilità (espressa molecolarmente) della sostanza 1 nella soluzione del solvente 0 contenente pure la sostanza 2 per una concentrazione γ_2. E ciò ben s'intende nelle date condizioni di temperatura e di pressione.

Ammettiamo che la sostanza 2 sia assai più solubile di 1 in modo che entro limiti abbastanza ampi della temperatura l'unica trasformazione virtuale e reversibile tra la soluzione e la fase solida del nostro sistema sia il passaggio di sostanza 1 da una all'altra delle due fasi e viceversa. Si indichi dunque con:

$$\gamma_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2}$$ la concentrazione del solvente

$$\gamma_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2}$$ » » della sostanza 1

$$\gamma_2 = \frac{n_2}{n_0 + n_1 + n_2}$$ » » della sostanza 2

La condizione di equilibrio tra la fase solida e la soluzione si scriverà γ. eq. (23) (24) (25):

$$\log K = \nu_0 \log \gamma_0 f_0 + \nu_1 \log \gamma_1 f_1 + \nu_2 \log \gamma_2 f_2 + \nu'_1 \log \gamma'_1 f'_1 \tag{49}$$

Nella precedente relazione K dipende solo dalla temperatura e dalla pressione e non dalle concentrazioni. γ'_1 è la concentrazione della sostanza 1 nella fase solida in equilibrio. Poichè tale fase solida contiene solo la sostanza 1 ne verrà che:

$$\nu'_1 = \frac{n'_1}{n'_1} = 1 \tag{50}$$

Le quantità ν^0, ν_1, ν_2, ν'_1 ci dànno in che rapporti molecolari avvengono le variazioni virtuali possibili nel sistema. Ora si è detto che la variazione possibile nei limiti di validità del nostro ragionamento fosse il passaggio di sostanza 1 dalla soluzione alla fase solida e viceversa. Dunque il numero di molecole del solvente e della sostanza 2 resta invariato. Perciò:

$$\nu_0 = o \qquad \nu_2 = o$$

Se il peso molecolare della sostanza I è uguale nella soluzione come nella fase solida ne verrà che prendendo come senso positivo della trasformazione il passaggio della sostanza 1 della fase liquida alla fase solida:

$$\delta n_1 : \delta n'_1 = -1 : 1$$

per cui:

$$\nu_1 = -1 \qquad \nu'_1 = +1$$

Le quantità f_0, f_1, f_2, f'_1, sono rispettivamente i coefficienti di attività del solvente, della sostanza 1 e 2 nella data soluzione nonchè della

sostanza 1 nella fase solida. Poichè la fase solida è chimicamente omogenea si avrà che l'energia di ciascuna molecola della sostanza solida è indipendente della concentrazione della fase solida stessa perciò:

$$f'_1 = 1$$

dalla (49) ne verrà:

$$(51) \qquad \log K = - \log \gamma_1 f_1$$

dove γ_1 ci esprime molecolarmente le solubilità della sostanza 1 nel solvente 0 contenente pure la sostanza 2 più solubile nella concentrazione γ_2. Siccome K dipende dalla temperatura e dalla pressione e non dipende dalle concentrazioni ne verrà che log.K resterà invariato se varieranno le concentrazioni stesse. Per es. riduciamo la concentrazione della sostanza 2 fino ad un valore praticamente trascurabile. Alla stessa temperatura e pressione di prima avremo:

$$(52) \qquad \log K = - \log \gamma_{1,0} f_{1,0}$$

dove $\gamma_{1,0}$ ci rappresenterà la concentrazione di equilibrio della sostanza 1 allorquando γ_2 è praticamente nullo. Cioè $\gamma_{1,0}$ ci rappresenterà la solubilità della sostanza 1 nel solvente puro. A sua volta $f_{1,0}$ sarà il coefficiente di attività della sostanza 1 in soluzione satura nel solvente puro alla data temperatura che manterremo sempre costante.

Dalle (51) (52) si ha subito:

$$(53) \qquad \log \gamma_1 f_1 = \log \gamma_{1,0} f_{1,0}$$

ovvero:

$$(54) \qquad \gamma_1 = \gamma_{1,0} \frac{f_{1,0}}{f_1}$$

Tale relazione (54) ci dà appunto la misura dell'influenza di solubilità. Possiamo infatti da essa dedurre la variazione della solubilità a temperatura costante della sostanza 1 nel dato solvente per effetto dell'aggiunta della sostanza 2 alla data concentazione. Frattanto vediamo che: *a*) l'influenza di solubilità sarà nulla in una soluzione ideale, cioè in una soluzione che obbedisca alle ordinarie leggi delle soluzioni diluite. Infatti in una soluzione ideale:

$$f_1 = f_{1,0} = 1$$

e perciò:

$$\gamma_1 = \gamma_{1,0}$$

b) l'influenza di solubilità sarà pure nulla in tutti i casi di soluzioni non diluite nelle quali:

$$f_1 = f_{1\,0}$$

c) in tutti gli altri casi, ferme restando la temperatura e la pressione, l'aggiunta di una sostanza 2 (che abbiamo supposto più solubile di 1 alla data temperatura) al solvente 0 fa variare la solubilità della stanza 1. Ed in particolare la solubilità di 1 nella soluzione sarà maggiore che non nel solvente se il coefficiente di attività della sostanza 1 nella soluzione satura del solvente puro sia maggiore del coefficiente di attività della stessa sostanza 1 in soluzione satura nel solvente addizionato della sostanza 2 e viceversa. Cioè avremo un un aumento di solubilitè della sostanza 1 per effetto dell'aggiunta della sostanza 2 se $f_{1,0} > f_1$. Avremo una diminuzione se $f_1 > f_{1,0}$.

Vediamo pure di ricordare alcune relazioni sulla influenza di solubilità in relazione alla variazione di temperatura. Si vide che:

$$(46) \qquad \frac{r}{RT^2} = \sum_i \nu_i \frac{\partial \log \nu_i}{\partial T}$$

Nel caso della soluzione contenente le sostanze 1 e 2 nel solvente 0:

$$\frac{r}{RT^2} = \nu_0 \frac{\partial \log \gamma_0}{\partial T} + \nu_1 \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial T} + \nu_2 \frac{\partial \log \gamma_2}{\partial T} + \nu'_1 \frac{\partial \log \gamma'_1}{\partial T}$$

Ma:

$$\nu_0 = \nu_2 = o; \qquad \nu_1 = -1; \qquad \gamma'_1 = 1$$

per cui:

$$(55) \qquad \frac{r}{RT^2} = -\frac{\partial \log \gamma_1}{\partial T}$$

Siccome $-r$ è il calore di soluzione di una molecola grammo di 1 (R è riferito alla molecola grammo) nella relazione data (caso in cui $\gamma_2 = o$) ponendo:

$$-r = q$$

si avrà:

$$(56) \qquad \frac{q}{RT^2} = \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial T}$$

Nel caso della soluzione della sostanza nel solvente puro ($\gamma_2 = o$) si avrà analogamente:

$$(57) \qquad \frac{q_0}{RT^2} = \frac{\partial \log \gamma_{1,0}}{\partial T}$$

dove q_0 ci rappresenta il calore molecolare di soluzione della sostanza 1 a saturazione nel solvente puro.

Questa relazione atta a calcolare il calore di soluzione è quindi *indipendente nella sua forma* dalla concentrazione della soluzione stessa.

Non dovrebbe esistere quindi nessuna contraddizione (come recentemente volle affermare l'Olivieri Mandalà [11]) nell'applicazione della relazione (56) al caso di influenze di solubilità.

Poste così le basi termodinamiche del fenomeno dell'influenza di solubilità dei non elettroliti veniamo ad analizzare i diversi criteri che da autori diversi furono impiegati per distinguere l'aumentata solubilità di una sostanza per l'effetto sopra descritto dal caso in cui lo stesso aumento di solubilità dipenda invece dalla formazione di nuovi individui chimici che prendano origine dalle sostanze disciolte e che siano più solubili della meno solubile di esse. In altre parole alcuni autori di fronte al fatto dell'aumentata solubilità di un non elettrolita in un dato solvente per effetto dell'aggiunta di una sostanza estranea si son chiesti se non fossero in presenza di una reazione chimica vera e propria tra i due soluti capaci di generare una nuova sostanza.

Con due criteri chimico-fisici specialmente si è cercato di risolvere tale problema.

Il primo è esposto e svolto con una certa ampiezza già in un lavoro di Rotmund [12] e consiste nell'impiego della relazione:

$$\frac{q}{RT^2} = \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial T}$$

che come abbiamo visto è di applicazione generale.

Ma Rotmund crede di poter usare questa relazione nel senso che:

$$\frac{\partial \log \gamma_1}{\partial T} = - \frac{\partial \log K}{\partial T}$$

[11] Questa Gazzetta, **55**, 765 (1925). [12] Z. Phys. Chem., 33, 400 (1900).

allora siccome K non dipende dalle concentrazioni ne dovrebbe venire che in assenza di azioni chimiche fra i soluti:

$$(58)\qquad \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial T} = \frac{\partial \log \gamma_{1,0}}{\partial T} = -\frac{\partial \log K}{\partial T}$$

Ma $\frac{\partial \log \gamma_1}{\partial T}$ altro non è che il coefficiente di temperatura del logaritmo della solubilità, quantità accessibile all'esperienza. Quindi Rotmund ne deduce che nel caso dell'assenza di reazioni chimiche tra i soluti i coefficienti di temperatura della solubilità della sostanza 1 sia nel solvente puro sia nella soluzione della sostanza 2 (che provoca l'influenza di solubilità) devono essere eguali.

Ma abbiamo visto che in generale:

$$(59)\qquad \frac{q}{RT^2} = \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial T} = -\frac{\partial \log K}{\partial T} - \frac{\partial \log f_1}{\partial T}$$

Quindi chiamando con q il calore di soluzione della sostanza 1 nella soluzione (effetto di solubilità) e con q_0 il calore di soluzione nel solvente puro alla stessa temperatura ne verrà:

$$\frac{\partial \log \gamma_1}{\partial T} = \frac{q}{RT^2} = -\frac{\partial \log K}{\partial T} - \frac{\partial \log f_1}{\partial T}$$

$$\frac{\partial \log \gamma_{1,0}}{\partial T} = \frac{q_0}{RT^2} = -\frac{\partial \log K}{\partial T} - \frac{\partial \log f_{1,0}}{\partial T}$$

per cui:

$$\frac{\partial \log \gamma_1}{\partial T} - \frac{\partial \log \gamma_{1,0}}{\partial T} = \frac{q-q_0}{RT^2} = \frac{\partial \log f_{1,0}}{\partial T} - \frac{\partial \log f_1}{\partial T}$$

cioè:

$$(60)\qquad \frac{q-q_0}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T}\log\frac{\gamma_1}{\gamma_{1,0}} = \frac{\partial}{\partial T}\log\frac{f_{1,0}}{f_1}$$

Dunque il fatto di trovare $q-q_0 = 0$ ovvero (ciò che è equivalente) $\frac{\gamma_1}{\gamma_0} = \text{cost}$ (al variare della temperatura) ci dà solo un'indicazione sull'andamento del rapporto dei coefficienti di attività $\frac{f_{1,0}}{f_1}$ ovvero ci dice che $\frac{f_{1,0}}{f_1} = \text{cost}$.

Se invece abbiamo mezzi sperimentali per poter conoscere $q-q^0$ o $\frac{f_{1,0}}{f_1}$, il verificarsi di una delle (60) si potrà interpretare nel senso che non intervengono azioni tra i soluti.

Dunque nei casi in cui $\frac{f_{1,0}}{f_1}$ si potesse considerare costante rispetto alla temperatura allora l'uguaglianza dei coefficienti di temperatura delle solubilità della sostanza 1 nel solvente e nella soluzione del solvente con sostanza 2 sarebbe da interpretàrsi nel senso che nessuna nuova molecola si è formata a spese delle molecole delle sostanze 1 e 2 e cioè il criterio di Rotmund riuscirebbe probativo. In ogni altro caso per risolvere a priori la questione bisognerebbe spingere oltre l'analisi sulle quantità f_i.

Un altro criterio seguito recentemente nel trattare il problema prospettato consiste nel dedurre la concentrazione molecolare del soluto o dei soluti nelle soluzioni prese in considerazione da esperienze crioscopiche usando le relazioni valide per le soluzioni ideali e di paragonare queste concentrazioni con quelle che si possono dedurre dalla analisi chimica delle soluzioni stesse nell'ipotesi che non avvengano azioni chimiche fra i soluti. Se le concentrazioni dedotte dalla crioscopia differiscono da queste ultime si crede di poter concludere che è intervenuta una reazione chimica fra i soluti.

Tale criterio però, così come è impiegato, è illusorio e deriva da una non esatta interpretazione del significato dell'abbassamento del punto di congelamento di una soluzione. Infatti tale abbassamento per una soluzione non troppo concentrata è dato dalla relazione:

$$\frac{\Delta T}{T_0} \frac{q}{RT_0} = \varphi \sum^{s} \gamma_i$$

dove la sommatoria è estesa solo ai soluti e non al solvente e dove φ (coefficiente osmotico della soluzione) è una quantità legata al coefficiente di attività del solvente (le γ_i come è ovvio non rappresentano qui concentrazioni di saturazione).

Nel caso della sostanza 1 nella soluzione di solvente e sostanza 2 si avrà:

$$\Delta_1 T = \frac{RT_0^2}{q} \varphi_1 (\gamma_1 + \gamma_2)$$

Per la soluzione di 1 nel solvente puro si avrà invece:

$$\Delta_{1,0} T = \frac{RT_0^2}{q} \varphi_{1,0} \gamma_{1,0}$$

Dividendo membro a membro:

$$\frac{\varphi_1 (\gamma_1 + \gamma_2)}{\varphi_{1,0}\ \gamma_{1,0}} = \frac{\Delta_1 T}{\Delta_{1,0} T}$$

Ora nel caso in cui gli abbassamenti crioscopici $\Delta_1 T$ e $\Delta_{1,0} T$ siano eguali non significa in generale che:

$$\gamma_1 + \gamma_2 = \gamma_{1,0}$$

posizione che equivarrebbe a porre in generale $\varphi_1 = \varphi_{1,0}$ ma che:

$$\varphi_1 (\gamma_1 + \gamma_2) = \varphi_{1,0}\ \gamma_{1,0}$$

Quindi non è esatto l'asserire che allo stato attuale delle nostre conoscenze sulle soluzioni un tale risultato cioscopico (cioè $\Delta_1 T = \Delta_{1,0} T$) sia da interpretarsi che le molecole delle due sostanze disciolte nella soluzione formino a due a due fra loro dei nuovi composti. Per procedere oltre nello studio teorico delle influenze di solubilità nei non elettroliti sarebbe necessaria un'analisi più serrata sulle quantitè f_i e φ_i. Spero in una prossima nota di ritornare sull'argomento che così da vicino tocca il dinamismo delle azioni intermolecolari delle sostanze non elettrolite in soluzione.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Maggio 1926.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

MAZZETTI C. — Studio sulle soluzioni di cloruro di cobalto. — Nota III. Esame degli spettri di assorbimento.

In una mia precedente Nota, da un esame dei dati esistenti nella letteratura sui fenomeni di cambiamento di colore che si presentano nelle soluzioni di cloruro di cobalto, fui indotto a concludere che la semplice ipotesi della solvatazione non bastava a spiegare l'insieme dei fatti accertati.

In particolar modo allora osservai che un attento esame degli spettrogrammi ottenuti da Jones e collaboratori portava a conclusioni diverse da quelle che gli autori ne vollero trarre.

Esaminerò ora un po' più davvicino la questione.

Le esperienze di Jones [1] e collaboratori riguardano: soluzioni in HO_2, CH_3OH, C_2H_5OH, $(CH^3)_2CO$, poi nei tre ultimi solventi con graduali aggiunte di acqua, ed infine soluzioni acquose con aggiunta di altri sali.

Il metodo di indagine seguito da Jones consiste essenzialmente nel fotografare successivamente soluzioni in cui varino la concentrazione e lo spessore contemporaneamente in modo che il loro prodotto rimanga costante (prova della legge di Beer). In tal modo se si verificano fenomeni che. — più che dal numero totale di molecole assorbenti — dipendono dalla loro concentrazione in seno al solvente, questi devono venire messi subito in evidenza.

Di pari passo Jones ha condotto altre esperienze nelle quali — tenendo conto del grado di dissociazione calcolato secondo il metodo classico — fa variare contemporaneamente concentrazione e spessore in modo che il numero totale delle molecole indissociate rimanga costante. Dato il modo di calcolo del grado di dissociazione, queste misure non hanno significato.

I risultati di Jones si possono così riassumere:

1) in soluzione acquosa esiste sempre una banda il cui centro corrisponde circa alla lunghezza d'onda 5.200 Å. Questa banda si allarga al crescere della temperatura, si allarga anche per aggiunta di altri sali, o per aggiunta di alcooli etilico e metilico alla soluzione acquosa. L'intensità di questa banda di assorbimento varia al variare del com-

(1) Carnegie Institution. - Publ. n. 110 e 130.

posto che si esamina (acetato, nitrato, cloruro, bromuro, solfocianato di cobalto);

2) nelle soluzioni alcooliche (meno in quelle acetoniche) e nelle soluzioni acquose dove sono presenti cloruri compaiono anche delle bande ben distinte nel rosso.

METODO SPERIMENTALE.

Io ho condotto una serie di ricerche avvalendomi del metodo d'indagine proposto da Adinolfi [2]. Soltanto al semplice tubo da saggio ho sostituito un apparecchino più complesso e di maneggio più sicuro, che è illustrato dalla fig. 1.

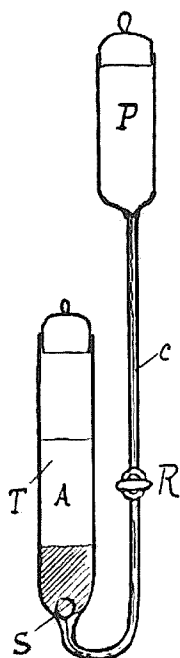
Fig. 1.

Il tubo T contiene il solvente o la soluzione nella quale si vuole effettuare la diffusione (A). La soluzione concentrata che diffonde è contenuta in un palloncino P che, a mezzo di un esilissimo capillare C, comunica con la parte inferiore del tubo. La corrente di liquido è regolata con un rubinetto R, e si evita la formazione di una corrente alla uscita del capillare sovrapponendovi una sferetta di vetro S.

In tal modo si può ottenere la formazione di due strati sovrapposti con una nettissima superficie di demarcazione, ed ottenere poi la regolare diffusione.

Lo spettrografo era il solito tipo a deviazione costante di Hilger. Come sorgente luminosa si adoperava una lampada di Nernst alimentata con intensità costante da una batteria di accumulatori. Come spettro di paragone ho adoperato lo spettro di un tubo di Plücker contenente elio. Le misure sono state condotte in due modi.

In una prima serie si poneva nel tubo T il solvente o la soluzione di uno dei cloruri di cui si voleva saggiare l'influenza e dal basso si faceva arrivare una soluzione concentrata di cloruro di cobalto nel solvente prescelto.

Si sono così avuti gli spettrogrammi della Tav. I, i quali possono nettamente dividersi in due gruppi. Nel primo abbiamo gli spettri della soluzione acquosa e delle soluzioni acquose con aggiunte di NaCl, $BaCl_2$

(2) *Adinolfi E.*, Rend. Acc. Soc. Fis. Mat. Napoli (1920).

e la caratteristica è data dalla banda principale, il cui centro corrisponde qui a circa 5100 U. Å.

Nel secondo gruppo abbiamo gli spettri delle soluzioni con aggiunta di HCl, $AlCl_3$ caratterizzati dalla presenza di una serie di bande nel rosso con i centri posti approssimativamente a $\lambda = 6120$; 6260; 6580 U. Å.

Comportamento intermedio presentano gli spettri in soluzioni di $MgCl_2$ e $CaCl_2$, nei quali si nota la comparsa di una banda secondaria accanto a quella principale e più spostata verso il rosso.

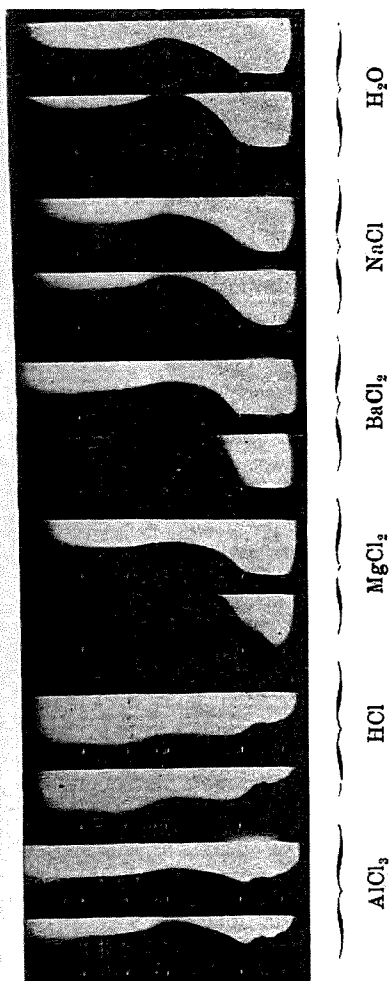



Tavola I.

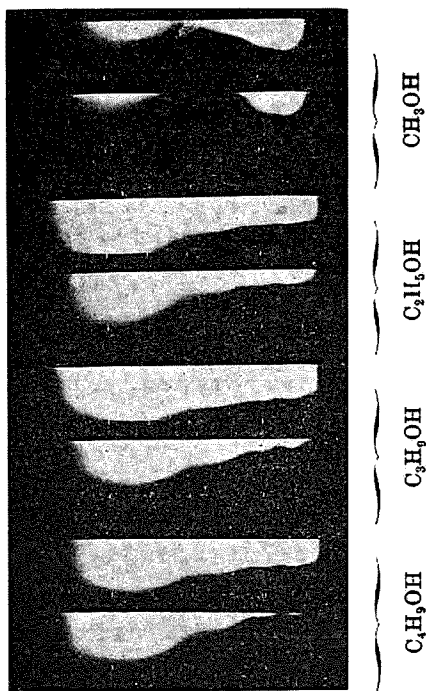



Tavola II.

La Tav. II comprende invece una serie di spettrogrammi di $CoCl_2$ in H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, $C_3H_7.OH$, $C_4H_9.OH$.

Passando ai termini superiori della serie degli alcooli due fatti divengono appariscenti.

In primo luogo un generale effetto di batocromia, in secondo luogo la tendenza sempre più marcata di risoluzione della banda principale in una serie di bande.

* * *

In presenza di questi primi risultati ho pensato di rendere più appariscenti i fenomeni, cambiando lievemente la tecnica sperimentale. Ho preparato una soluzione di $CoCl_2$ piuttosto diluita, in modo da aver la banda principale di assorbimento (5100 U. Å.) abbastanza netta, ma non troppo larga. Detta soluzione era posta nel tubo **T** e funzionava come solvente; essa funzionava inoltre come solvente per preparare soluzioni concentrate di altri cloruri che venivano fatti diffondere dal basso.

Col metodo di lavoro prescelto si venivano ad ottenere così spettrogrammi relativi ad una concentrazione costante di $CoCl_2$ e gradualmente crescenti del cloruro aggiunto.

Le fotografie ottenute sono riprodotte nella Tav. III.

Si vede chiaramente che l'aggiunta di un altro cloruro tende ad allargare la banda principale di assorbimento, sempre. Con NaCl, $BaCl_2$ questo è l'unico fenomeno che si osserva; ma con HCl, $AlCl_3$, $MgCl_2$ il primo fenomeno si accompagna alla comparsa delle bande nel rosso. Si riscontra quì nettamente un primo gruppo di tre bande coi centri alle lunghezze d'onda 6100; 6250; 6400 U. Å. e poi un gruppo di altre due bande coi centri alle $\lambda = 6650$ e 6900 U. Å., rispettivamente. Anche quì pare che si debba avere una terza banda meno accentuata col centro al di là di 7000 che non si individua con i nostri metodi di indagine.

Le frequenze delle prime tre bande sono 16.393; 16.000; 15.625 $cm.^{-1}$, cioè possono essere rappresentate agevolmente con la formula:

$$\nu = 16.010 \pm n\ 384$$

per $n = 1$.

E' interessante osservare che, se si considera di avere a che fare con spettri di rotazione e ci si riferisce alla teoria quantistica applicando la nota formula ([3]):

$$\Delta\nu = \frac{4\pi^2 I}{h}$$

([3]) *Sommerfeld*, Atombau und Spektrallinien, Cap. 7 § 2.

dove con I si indica il momento di inerzia, si ottiene per il valore di:

$$I=\frac{6{,}55.10^{-27}}{4\pi^2.2.384.3.10^{10}}=7{,}21.10^{-42}$$

che è dello stesso ordine di grandezza del valore trovato da Adinolfi per gli spettri di assorbimento dei permanganati.

Tutto ciò mi porta a concludere che il gruppo di bande osservate nel rosso sia dovuto alla formazione di un complesso, probabilmente $CoCl_4$,— più o meno solvatato.

L'allargamento della banda principale, che si constata anche con l'aumento di temperatura (nelle esperienze di Jones) è probabilmente dovuto ad un fenomeno di disidratazione. Ciò è confermato dagli spettrogrammi di Jones per soluzioni acquose a temperature diverse e per le soluzioni alcooliche alle quali si sono fatte graduali aggiunte di acqua: queste aggiunte inducono un restringimento della banda. Ciò si spiega considerando la banda come un complesso di altre bande cui corrispondono diversi numeri quantistici n. Il valore di $\Delta\nu$ – a parità di ogni altra condizione – aumenta al diminuire di I e quindi della massa.

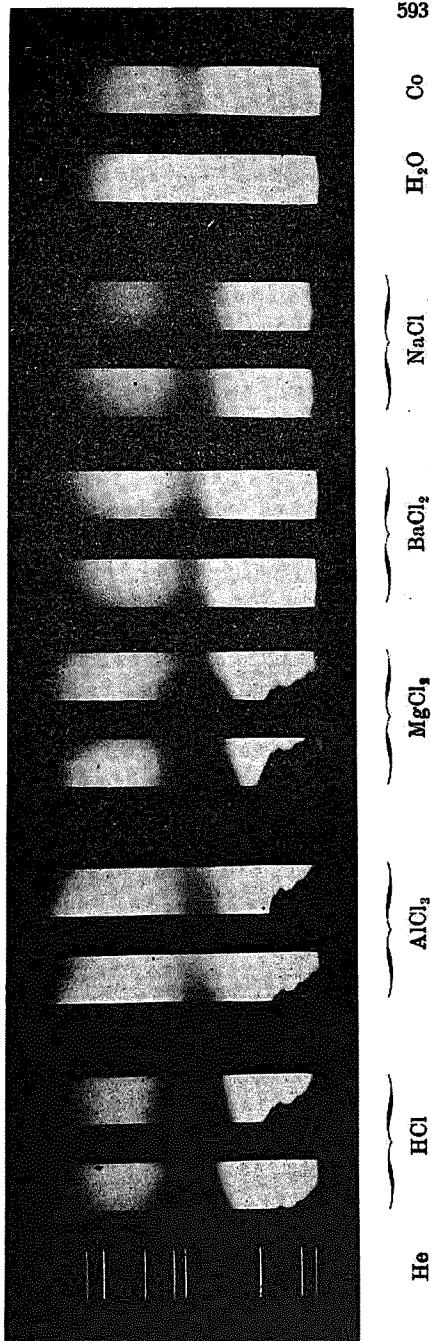



Tavola III.

***

Più complessa è la interpretazione dei fenomeni che si hanno nelle soluzioni alcooliche (Tav. II). L'effetto generale di batocromia è indubbiamente connesso coll'aumento del peso molecolare del solvente. Esso però si accompagna con una tendenza di risoluzione della banda principale. Il fenomeno si osserva forse meglio in alcune delle fotografie di Jones e collaboratori. La comparsa delle bande nel rosso per le soluzioni alcooliche può trovare un tentativo di interpretazione in quanto segue.

Nei solventi a piccola costante dielettrica e dotati di scarso potere dissociante una parte del cloruro di cobalto deve trovarsi sotto forma di molecole doppie ($CoCl_4.Co$) come è dimostrato dalle misure crioscopiche di Castoro [1] sulle soluzioni in uretano.

Negli alcooli quindi – insieme a fenomeni più complessi di solvatazione – si devono vedere comparire bande molto nette e regolarmente disposte come quelle di cui abbiamo testè discusso e che sembrano appartenere ad joni complessi $CoCl_4^{--}$.

Questo punto sarà ulteriormente studiato.

Ad ogni modo queste ricerche mettono in chiaro che il cambiamento di colore prodotto dall'aumento di concentrazione e dall'aumento di temperatura è un fenomeno normale dovuto a variazione della larghezza delle bande. Invece nel caso di aggiunte di altri cloruri e specialmente di quelli di base debole — i quali subiscono la idrolisi — il fenomeno è completamente diverso e dovuto alla comparsa di altre bande nel rosso. Nei solventi non acquosi — specialmente gli alcooli — pare che si abbia la sovrapposizione dei due fenomeni, accompagnata da un marcato effetto di batocromia, che conferma la formazione di solvati.

Roma – Istituto Chimico della R. Università.

(1) *Adinolfi E.*, Rend. Lincei, IV, 196-201 (1926). (2) Questa Gazzetta, 28, II, 317 (1898).

MAZZETTI C. — Studio sulle soluzioni di cloruro di cobalto. - Nota IV. Soluzioni di cloruro di sodio e cloruro di cobalto.

In una nota precedente ([1]) mi sono occupato di studiare secondo le più moderne vedute il comportamento delle soluzioni di $BaCl_2$ e $CoCl_2$, ed ho fatto vedere come le curve che rappresentano le variazioni di $\varkappa\ \eta/\eta'_{18}$ per soluzioni che contengono una determinata quantità di $CoCl_2$ e quantità crescenti di $BaCl_2$ hanno un andamento piuttosto regolare e danno solo brevissimi indizi di anomalie che deporrebbero per la formazione di piccole quantità di joni complessi.

Scopo della presente nota è lo studio delle soluzioni di NaCl e $CoCl_2$.

Le soluzioni di solo NaCl sono state studiate da Giordani in un intervallo abbastanza esteso di temperatura. Interpolando i risultati numerici di questo Autore si ottiene la tabella I qui appresso riprodotta.

L'andamento è perfettamente regolare. Le conduttività - corrette rispetto alla viscosità - decrescono lievemente, a parità di concentrazione, al crescere della temperatura, conformemente alle previsioni teoriche.

TABELLA I.

C	t	η/η'_{18}	$\varkappa$	$\varkappa\ \eta/\eta'_{18}$
1,093	20	1,000	0,085	0.085
	30°	0,776	0.103	0,080
	40°	0,642	0,119	0,076
2,186	20°	1,134	0,143	0,163
	30°	0.904	0,172	0,155
	40°	0,743	0,200	0,148
3,279	20°	1,330	0-188	0,251
	30°	1,074	0,224	0.240
	40°	0,876	0,262	0,229
4,372	20°	1,571	0,215	0,338
	30°	1,262	0,259	0,326
	40°	1,020	0,304	0,310

([1]) Questa Gazzetta, 44, II, pp. 891-908 (1924); la nota III è nel volume in corso.

Ho poi eseguito due serie di misure sulle soluzioni miste di NaCl e $CoCl_2$. Nella prima serie la concentrazione di $CoCl_2$ (C_1) è rimasta costantemente uguale a 1,256 molecole-grammo per litro e le concentrazioni di NaCl sono state rispettivamente di 0,486; 0,972; 1,945; 2,917.

I risultati numerici ottenuti per η e per $\varkappa$ sono rispettivamente riportati nelle tabelle II e III: per le viscosità sono stati anche calcolati i rapporti η/η'_{18} tra la viscosità misurata e quella dell'acqua pura alla temperatura di 18° C. Per accurata interpolazione grafica si sono dedotti i valori di $\varkappa$ ed η/η'_{18^0} alle temperature di 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, i quali figurano tutti nella tabella IV, insieme coi valori dei prodotti $\varkappa\ \eta/\eta'_{18^0}$

TABELLA II.

C_1 $CoCl_2$	C_2 NaCl	t°	η	η/η'_{18}
1,256	0,486	13°,5	0,01523	1,4507
		35°	0,00958	0,9127
		45°,6	0,00789	0,7519
		61°,5	0,00607	0,5786
	0,972	13°,7	0,01599	1,5230
		34°,8	0,01021	0,9726
		45°,8	0.00847	0,8068
		61°	0,00660	0,6292
	1,945	13°,5	0,01792	1;7066
		34°,8	0,01136	1,0824
		45°,8	0,00929	0,8848
		61°	0,00726	0,6914
	2,917	13°,2	0,02062	1,9637
		34°,8	0,01279	1,2185
		45°,8	0,01050	1,0000
		61°,1	0,00838	0,7818

TABELLA III.

C_1 $CoCl_2$	C_2 NaCl	t°	$\varkappa$
1,256	0,486	13°,8	0,08975
		35°	0,13407
		45°,6	0,15784
		61°,6	0,19326
	0,972	13°,7	0,10938
		34°,8	0,16288
		45°,8	0,19327
		62°,5	0,23707
	1,945	13°,5	0,14021
		34°,4	0,21011
		45°,8	0,24881
		60°,5	0,30028
	2,917	13°,6	0,16025
		35°	0,24333
		45°,8	0.28842
		61°	0,35282

TABELLA IV.

C_1	C_2	t	η/η'_{18}	$\varkappa$	$\varkappa\eta/\eta'_{18}$
1,256	0,486	20°	1.260	0.102	0,128
		30°	1,006	0,124	0,125
		40°	0,826	0,145	0,120
		50°	0,700	0,168	0,117
		60°	0,594	0,182	0,108
	0,972	20°	1,336	0,125	0,167
		30°	1,069	0,150	0,160
		40°	0,888	0,177	0,157
		50°	0,754	0,204	0,154
		60_0	0,640	0,230	0,147
	1,945	20°	1,470	0,162	0,238
		30°	1,178	0,195	0,229
		40°	0,976	0,228	2,222
		50°	0,826	0,263	0,217
		60°	0,704	0,289	0,209
	2,917	20°	1,690	0,183	0,309
		30°	1,341	0,223	0,299
		40°	1,106	0,263	0,291
		50°	0,933	0,305	0,284
		60°	0,796	0,348	0,277

I valori così ottenuti di $\varkappa\ \eta/\eta'_{18^0}$ sono graficamente rappresentati in funzione della temperatura nella fig. 1 per le varie concentrazioni di NaCl. Come si vede, le curve presentano tutte un flesso che si sposta verso i valori più alti di t a misura che cresce C_2: per $C_2 = 2{,}917$ la

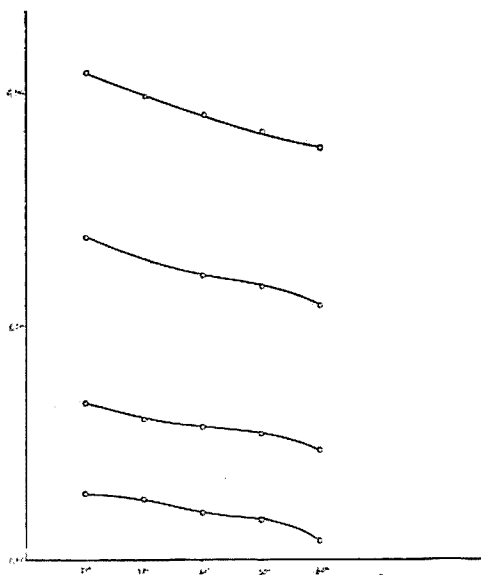



Fig. 1.

curva è già regolarizzata, per lo meno per l'intervallo di temperatura in esame.

Ciò sta ad indicare che – specialmente alle più basse concentrazioni di C_2 – l'aumento di temperatura si accompagna ad un fenomeno che tende ad opporsi alla regolare diminuzione di conduttività. Detto fenomeno potrebbe essere o la scissione di complessi o la disidratazione. Nel primo caso (a pari valori di C_2) aumentando i valori di C_1 ci dovrebbe essere maggior numero di complessi e quindi le anomalie dovrebbero essere più appariscenti; nel secondo caso l'aumento di C_1 porta ad una diminuzione iniziale della idratazione e quindi l'anomalia dovrebbe essere meno marcata.

E' stata perciò eseguita una seconda serie di esperienze con C_1 costantemente uguale a 2,512 molecole-grammo per litro, e C_2 eguale rispettivamente a 0,213; 0,637; 1,062; 1,744.

TABELLA V.

C_1 $CoCl_2$	C_2 NaCl	t^0	η	η/η'_{18}
2,512	0,212	13°,6	0,01904	1,8137
		34°,8	0,01166	1,1102
		45°,7	0,00938	0,8934
		61°,1	0,00727	0,6923
	0,637	13°,7	0,01972	1,8785
		34°,8	0,01213	1,1557
		45°,6	0,00977	0,9306
		60°,6	0,00749	0,7131
	1,062	13°,7	0,02093	1,9936
		14°,8	0,01267	1.2066
		45°,8	0,01003	0,9555
		61°	0,00769	0,7329
	1,744	14°,1	0,02206	2,1007
		34°,9	0.01338	1,2745
		45°,8	0,01061	1,0109
		61°	0,00819	0,7800

TABELLA VI.

C_1 $CoCl_2$	C_2 NaCl	t^0	$\varkappa$
2,512	0,212	13°.6	0,11035
		34°,3	0,16365
		45°,8	0,19235
		61°	0,23412
	0,637	13°,6	0,12239
		34°,8	0,18137
		45°,4	0,21379
		60°,9	0,25827
	1,062	13°,6	0,13180
		34°,7	0.19536
		45°,8	0,23173
		61°	0,27853
	1,744	13°,5	0.14174
		34°,9	0,21271
		45°,8	0.25280
		61°	0,30676

I valori numerici ottenuti figurano alle tabelle V e IV, mentre i dati di interpolazione grafica nonchè i valori di $\varkappa$ η/η'_{18° figurano alla tabella VII.

TABELLA VII.

C_1	C_2	t	η/η'_{18}	$\varkappa$	$\varkappa\eta/\eta'_{18}$
2,512	0,213	20°	1.552	0,126	0,195
		30°	1,234	0,151	0,186
		40°	0,996	0,177	0,176
		50°	0.826	0,203	0,167
		60°	0,704	0,231	0,162
	0,637	20°	1,630	0,140	0.228
		30°	1,286	0,168	0,216
		40°	1,036	0.197	0,204
		50°	0.858	0,227	0.195
		60°	0,724	0,256	0,185
	1,062	20°	1,705	0,150	0,255
		30°	1,345	0,181	0,243
		40°	1,074	0,212	0,227
		50°	0.883	0,244	0.215
		60°	0,745	0,276	0,205
	1,744	20°	1.821	0,162	0,295
		30°	1,423	0,196	0.279
		40°	1.138	0.232	0.264
		50°	0,934	0,268	0.250
		60°	0,790	0,303	0,239

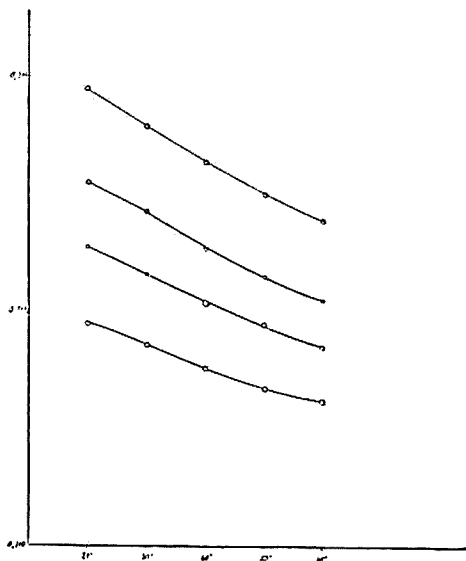



Fig. 2.

Il diagramma della fig. 2 rappresenta graficamente tali valori con gli stessi criteri precedentemente esposti.

E' facile osservare la maggiore regolarità delle curve per le quali l'andamento normale si raggiunge già per la concentrazione $C_2 = 0,637$.

Dobbiamo quindi concludere che, nel caso ora in esame, il fenomeno principale è un fenomeno di idratazione. Fatto del resto in accordo con quanto ho dedotto dallo studio degli spettri di assorbimento.

Roma - Istituto Chimico della R. Università.

MAZZETTI C. — I sistemi $COCl_2$-$NaCl$-H_2O, $CoCl_2$-KCl-H_2O, $COCl_2$-$BaCl_2$-H_2O a 20°.

In un lavoro precedente ([1]) ho riassunto le ipotesi avanzate dai diversi autori per spiegare le variazioni di colore che si producono nelle soluzioni di cloruro di cobalto quando se ne fa variare la concentrazione e la temperatura o quando vi si addizionano altri elettroliti.

In quest'ultimo caso, Engel per primo ([2]), ammise la formazione di complessi appoggiandosi sulla conoscenza dei composti $CoCl_2.HCl3H_2O$ e $CoCl_2.LiCl.3H_2O$ ([3]).

In seguito sono stati isolati altri composti complessi quali $CoCl_2.NH_4Cl.6H_2O$, $CoCl_2.2CH_3OH$, $CoCl_2$-$JCl_3.8H_2O$.

A integrare l'insieme di ricerche che vengo eseguendo sulle cause che inducono cambiamenti di colore nelle soluzioni di cloruro di cobalto, ho voluto pertanto esaminare i sistemi costituiti da cloruro di cobalto, alogenuri metallici ed acqua, per stabilire la presenza o meno in essi di prodotti di addizione, ed ho scelto la temperatura di 20° come quella più vicina alla temperatura ambiente alla quale si riferiscono pure le osservazioni degli spettri di assorbimento di cui mi occupo in altra nota.

Le esperienze sono state eseguite con la solita tecnica che quì è inutile riportare.

Nelle tabelle che seguono sono riassunti i risultati ottenuti.

Sistema $CoCl_2$—$NaCl$—H_2O a 20°.

Nr.	Composizione della soluzione			Composizione del resto		
	$CoCl_2$	NaCl	H_2O	$CoCl_2$	NaCl	H_2O
1	34,98	—	65,02	—	—	—
2	33,38	3,35	63,27	—	—	—
3	33,05	3,65	63,30	15,15	62,74	22,17
4	32,84	3,91	63,25	20,27	56,08	23,65
5	28,26	6,07	65,67	—	—	—
6	27,73	6,63	65,64	—	—	—
7	21,45	10,32	68,23	—	—	—
8	13,63	15,71	70,66	4,02	78,03	17,95
9	8,20	19,40	72,40	—	—	—
10	—	26,09	73,91	—	—	—

([1]) Questa Gazzetta, 54, 891 (1924). ([2]) Bull. Soc. Chim. (3) 6, 230 (1890). ([3]) *Chassevent*, Compt. Rend. 115, 113 (1892).

L'isoterma a 20° in un diagramma triangolare assume l'aspetto della figura 1.

Lungo la b c corpo di fondo è NaCl, lungo la a b $CoCl_2.6H_2O$.

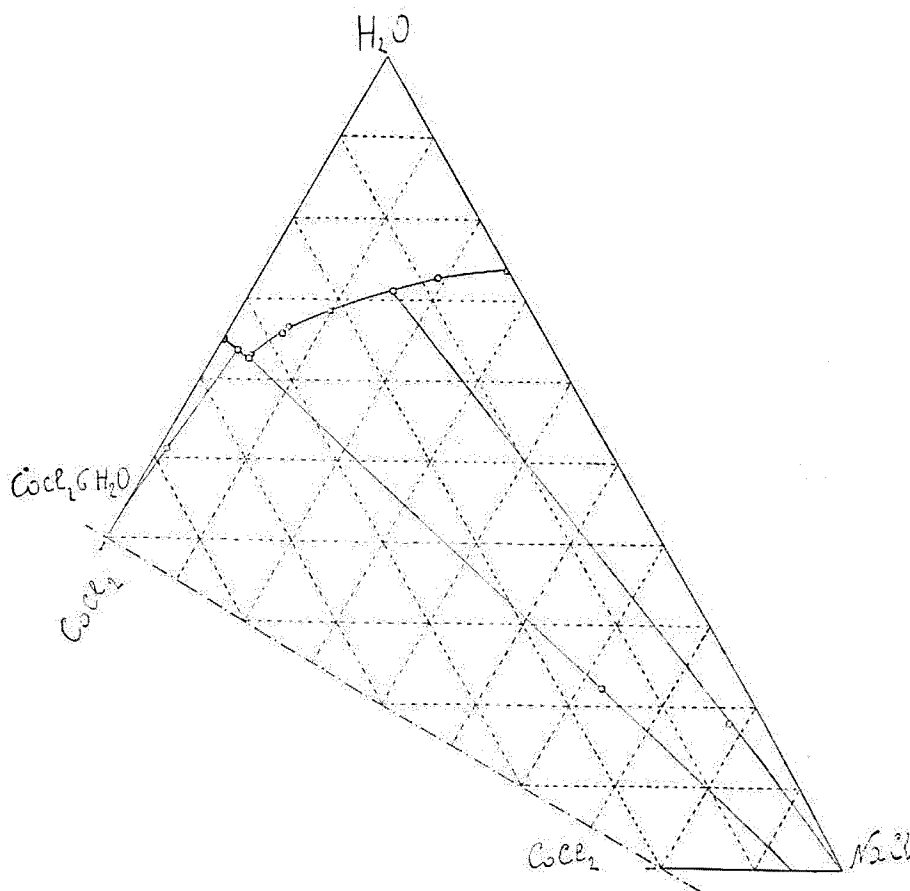



Fig. 1.

La soluzione b con 33,05 $CoCl_2$, 3,65 NaCl, 63,30 H_2O è in equilibrio con i due sali.

Prodotti di addizione a 20° non si formano.

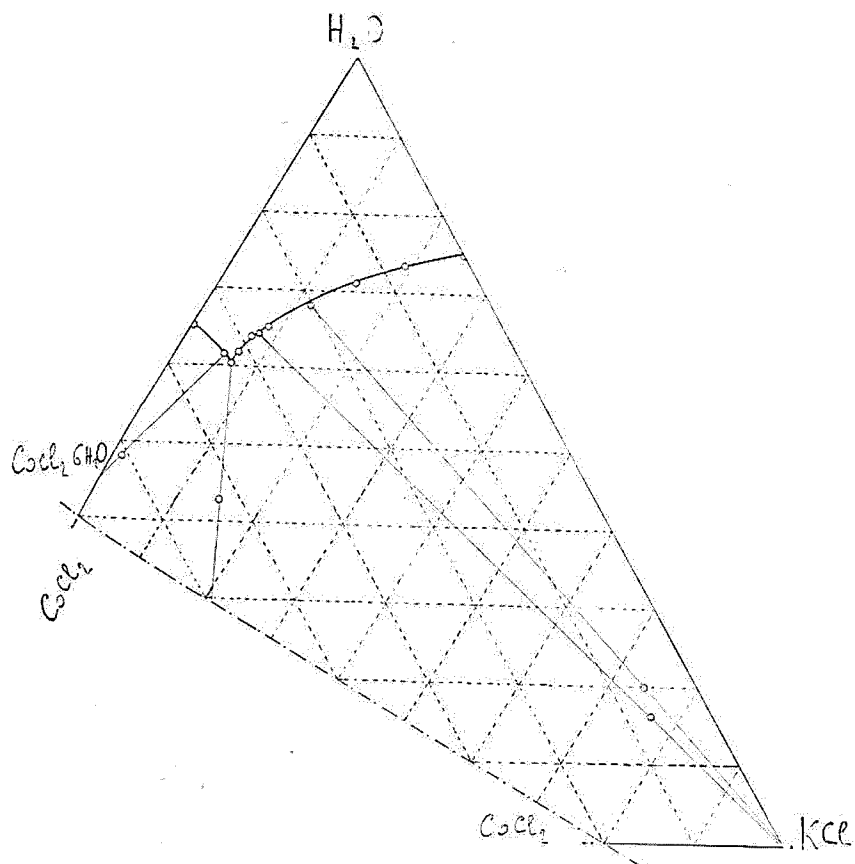



Fig. 2.

Sistema $CoCl_2$—KCl—H_2O a 20°.

Nr.	Composizione della soluzione			Composizione del resto		
	$CoCl_2$	KCl	H_2O	$CoCl_2$	KCl	H_2O
1	33,52	4,73	61,75	50,55	0,86	48,59
2	33,15	6,81	60,04	42,31	14,68	43,01
3	31,58	6,79	61,63	—	—	—
4	29,17	7,19	63,64	—	—	—
5	28,37	7,70	63,93	7,34	76,69	15,97
6	27,90	8,69	63,41	—	—	—
7	26,45	8,45	65,10	—	—	—
8	20,25	11,56	68,19	6,24	73,78	19,98
9	14,05	15,05	70,90	—	—	—
10	7,40	19,37	73,23	—	—	—

L'isoterma in questo caso ha l'aspetto della fig. 2.

Lungo la d-e corpo di fondo è $CoCl_2.6H_2O$, lungo la e-f corpo di fondo è KCl. La soluzione in equilibrio con i due sali contiene 33,15 $CoCl_2$, 6,81 KCl, 60,04 H_2O.

Neppure in questo caso compaiono sali doppi.

Sistema $CoCl_2$—$BaCl_2$—H_2O a 20°.

Nr.	Composizione della soluzione			Composizione del resto		
	$CoCl_2$	$BaCl_2$	H_2O	$CoCl_2$	$BaCl_2$	H_2O
1	34,43	0.45	65,12	4.24	74,21	21,55
2	34,15	0,37	65,48	—	—	—
3	33,80	0,38	65,62	5,16	71.65	23,19
4	29,57	0,88	69,56	—	—	—
5	24,92	2,01	73,07	3,75	75,94	20,21
6	19,52	5.48	75,00	—	—	—
7	13,14	10.03	76,83	—	—	—
8	6,34	16,5	77,16	1,00	75,89	23,11

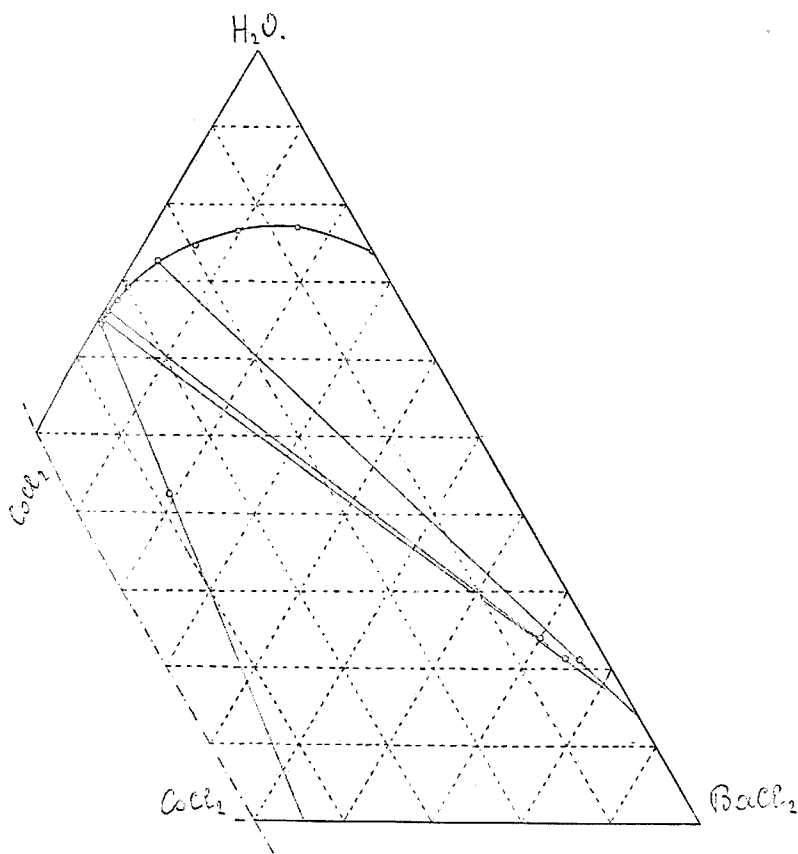



Fig. 3.

Come si rileva dalla fig. 3, la diminuzione di solubilità che subisce il cloruro di cobalto per la presenza di cloruro di bario è fortissima. I soli due corpi di fondo sono $CoCl_2.6H_2O$, e $BaCl_2.2H_2O$, e la soluzione in equilibrio con entrambi contiene 34,43$CoCl_2$, 0,45 $BaCl_2$, 65,12 H_2O.

Le presenti ricerche escludono pertanto la esistenza di prodotti di addizione solidi in equilibrio con soluzioni acquose sature tra $CoCl_2$ e NaCl, KCl, $BaCl_2$ a 20°.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

MAZZETTI C. — Ricerche sui miscugli di antipirina con fenil-uretano e con tiosinammina.

Garelli e Barbieri [1], applicando il metodo crioscopico allo studio di alcuni composti di addizione dell'1-fenile-2-3-dimetil-pirazolone (antipirina) con altri composti organici ed inorganici, dimostrarono che in soluzione acquosa, specialmente i composti organici, sono più o meno completamente scissi nei loro componenti. In seguito Bargellini [2], riprendendo a fondo l'esame delle influenze di solubilità — specialmente dal punto di vista farmaceutico — con una seria molto accurata di ricerche, ha stabilito la formazione di complessi molecolari tra antipirina e tiosinammina dimostrando in modo chiaro l' influenza del potere dissociante del solvente.

Molti casi sono riportati nella letteratura di pretesi composti dell'antipirina con altre sostanze organiche. Ricordiamo, ad esempio. l'anilpirina, per la quale Comanducci [3], dimostrò a mezzo dell'analisi termica che non esiste composto tra i costituenti antipirina ed acetanilide.

Purtuttavia non mancano nuovi casi registrati dalla letteratura. E' recentissimo, ad esempio, l'annunzio di un nuovo medicamento (Galoidin) dotato di proprietà antireumatiche ed antinevralgiche che Rhode [4] avrebbe ottenuto per addizione di antipirina e feniluretano.

Ho voluto perciò estendere le ricerche allo studio dei due sistemi: antipirina-tiosinammina ed antipirina-feniluretano.

* * *

Nel sistema antipirina-feniluretano si hanno, per fusione delle miscele, liquidi limpidi, incolori, molto viscosi che hanno una notevole tendenza alla sovrafusione. Ciò non pertanto si riesce ad avere abbastanza facilmente la cristallizzazione nelle miscele che contengono dal 100 al 70 % di feniluretano e dal 100 al 50 % di antipirina, ricorrendo talvolta all' innesto con qualche cristallino.

(1) Questa Gazzetta, 36, I, 167-172 (1906). (2) Questa Gazzetta, 49, I, 175-191 (1919). (3) Rend. Soc. Chim. [2], 4. 311-314 (1912). (4) Chem. Zentr., 3, 1192 (1923).

Nessuno artificio è stato applicabile nell' intervallo compreso tra il 70 ed il 50 % di feniluretano. Parimenti non sono riuscito ad ottenere la cristallizzazione dell'eutettico.

I miscugli contenuti dal 70 al 60 % circa di feniluretano si liquefano spontaneamente alla temperatura dell'ambiente (tra 20° e 25°) e quindi, in quest' intervallo, si ha una vera « incompatibilità ».

I risultati dell'analisi termica sono trascritti nella Tabella I e graficamente rappresentati nel diagramma della fig. 1 per mezzo della curva a tratto pieno che dà le temperature di cristallizzazione (scala a destra) in funzione della composione centesimale in peso.

TABELLA I.

Nr.	Feniluretano %	Antipirina %	t
1	100	0	47°,9
2	90	10	41°,4
3	80	20	31°,5
4	70	30	25°
5	60	40	—
6	50	50	51°
7	40	60	70°
8	30	70	84°
9	20	80	94°
10	18	82	95°,5
11	16	84	97°,2
12	13	87	99°,8
13	10	90	103°,1
14	8	92	103°.8
15	2	98	108°
16	0	100	609°,9

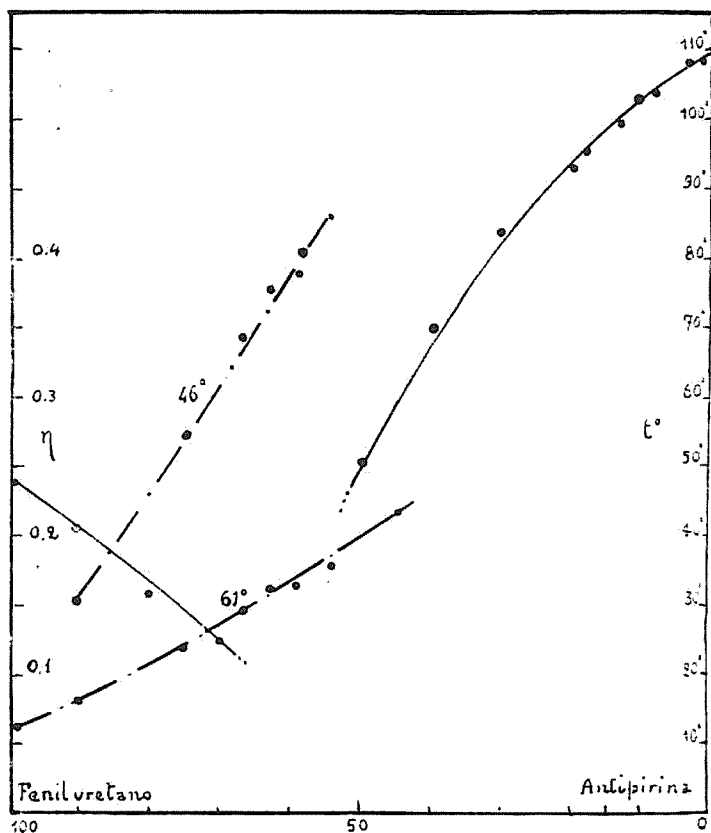



Fig. 1.

Nel caso del sistema tiossinammina-antipirina l'intervallo nel quale sono venute a mancare le cristallizzazioni è quello compreso tra il 60 e il 30 % di tiosinammina. Non si sono avuti però i fenomeni di liquefazione spontanea alla temperatura dell'ambiente di laboratorio.

I dati numerici ottenuti sono trascritti nella seguente Tabella II e graficamente rappresentati dalla curva a tratto pieno della fig. 2.

TABELLA II.

Nr.	Antipirina %	Tiosinammina %	t	Nr.	Antipirina %	Tiosinammina %	t
1	0	100	76°,8	7	60	40	—
2	10	90	70°,6	8	70	30	62°,2
3	20	80	62°	9	80	20	84°,0
4	30	70	50°	10	90	10	99°,2
5	40	60	42°	11	100	0	109°,8
6	50	50	—				

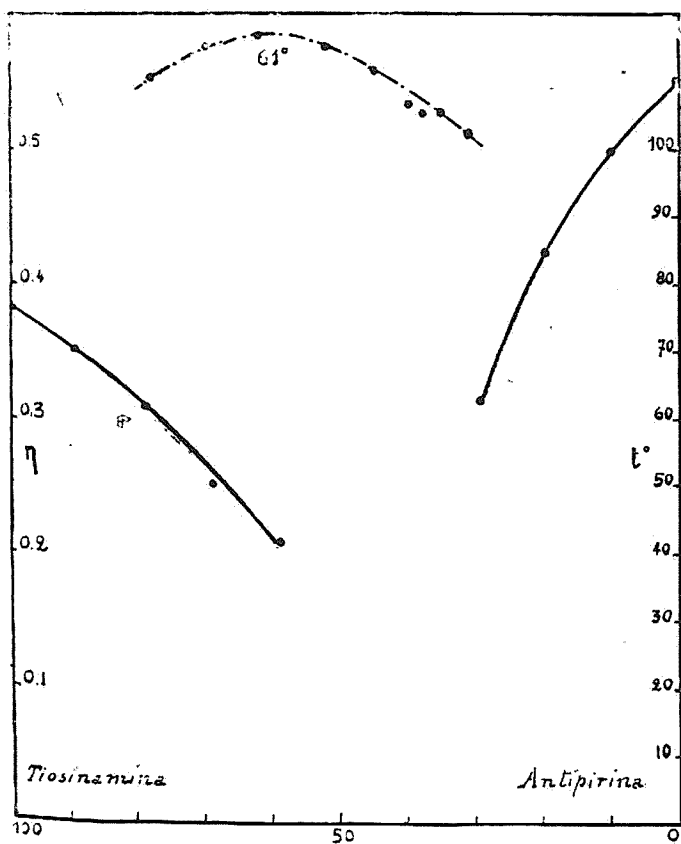



Fig. 2.

In presenza di questi dati incompleti, non si poteva escludere la formazione di un composto.

Per decidere la questione, sono perciò ricorso alla misura di una altra costante fisica, specialmente ho preso in esame la viscosità, della quale si potevano sperare buoni risultati.

Avvalendomi dell' impianto già a mia disposizione di un viscosimetro Scarpa con termostati nei quali potevo raggiungere facilmente la temperatura di 60-65° C, e scegliendo una opportuna pipetta, ho eseguito tutta una serie di misure di viscosità sui miscugli. Alla temperatura di 61° si è potuto abbracciare l'intervallo maggiore di composizione; per il sistema antipirina-feniluretano dal 100 al 45 °/₀ del secondo costituente e per il sistema tiosinammina-antipirina dall' 80 al 30 °/₀ del primo costituente. Nel caso del sistema antipirina-feniluretano si è potuto anche eseguire una serie abbastanza estesa di misure alla temperatura di 46°,6.

Tutti i valori sono trascritti nelle seguenti tabelle. Le viscosità sono espresse in unità assolute C. G. S.

TABELLA III.

Antipirina °/₀	Feliturotano °/₀	t = 46°,6	t = 61°
0	100	—	0,0607
10	90	0,1545	0,0800
25	75	0,2737	0,1189
33,5	66.5	0.3411	0,1471
37	63	0,3788	0,1598
41	59	0,3887	0,1630
46	54	0,4317	0,1772
55	45	—	0,2173

TABELLA VI.

Antipirina °/₀	Tiosinammina °/₀	61°
22	78	0,5526
30	70	0,5785
38	62	0.5856
48	52	0,5773
55	45	0,5585
60	40	0,5306
62	38	0,5227
65	35	0,5297
69	31	0,5128

I valori così ottenuti sono indicati graficamente sugli stessi diagrammi delle figg. 1 e 2 mercè linee punteggiate, le cui ordinate si misurano a mezzo delle scale segnate a sinistra del diagramma.

Un indizio della concordanza delle misure si può avere dal fatto (per quanto privo di significato fisico), che estrapolando le curve di 61°, su entrambi i diagrammi, alla concentrazione 100 % di antipirina si va a cadere approssimativamente sullo stesso valore di η (intorno a 0,37). Ciò indica inoltre che la curva relativa al sistema antipirina-feniluretano deve seguitare a crescere regolarmente anche nell'intervallo che è rimasto inaccessibile alla misura diretta. In questo sistema quindi sono da escludere i massimi ed i minimi di viscosità.

L'esistenza di un massimo in corrispondenza del miscuglio al 40 % di antipirina è molto marcata nella curva relativa al sistema tiosinammina-antipirina. Per la tiosinammina ($C_4H_8N_2O$) abbiamo un peso molecolare di 116 e per l'antipirina ($C_{11}H_{12}N_2O$), 188: il composto equimolecolare corrisponderebbe quindi al 72 % in peso di antipirina.

Il composto tra due molecole di tiosinammina ed una di antipirina corrisponde circa al 44 % in peso di quest'ultima. Peraltro nessuna deduzione può qui trarsi, in quanto dall'analisi che Tsakabotos [5] ha fatto dell'andamento delle curve di viscosità delle miscele binarie, risulta chiaramente che l'esistenza di un massimo depone per la presenza di un composto, ma che la composizione di questo non corrisponde all'ascissa del massimo della curva.

Da tutto quanto precede si può dedurre che non esistono composti molecolari antipirnia-feniluretano, ma che invece — conformemente a quanto Bargellini aveva dimostrato crioscopicamente — tra tiosinammina ed antipirina si forma almeno un composto di addizione.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

[5] Bull. Soc. Chim. [4], 3, 234-242 (1908).

VITERBI Emilio. — **Ricerche sulla pancromatizzazione delle lastre fotografiche da impiegarsi nella spettrografia visibile.**

La sensibilità alle radiazioni visibili delle comuni lastre fotografiche alla gelatina bromuro d'argento è limitata, come è noto, solamente a quelle violette ed azzurre; gli altri colori non hanno alcuna azione su di esse. Si può però ricorrere a due metodi diversi per estendere la loro sensibilità anche alle altre regioni dello spettro. Uno di essi consiste nel preparare delle lastre contenenti nell'emulsione dei granuli di bromuro d'argento assai più grossi di quelli che si trovano nelle lastre comuni. W. Abney (¹) fu il primo ad impiegare tale metodo e potè con le lastre da lui preparate, fotografare non solamente tutto lo spettro visibile, ma anche il principio dell'infrarosso e precisamente fino a $\lambda = 1200\ \mu\mu$. Più recentemente il processo fu perfezionato da Walter Ritz (²) che riuscì ad arrivare a 1400 $\mu\mu$. La preparazione delle lastre secondo questo metodo riesce assai lunga e difficile, perciò quando non si voglia fotografare la regione infrarossa (che del resto si studia assai più agevolmente e completamente con la pila termoelettrica, il bolometro od il radiometro) ma si voglia solamente estendere la sensibilità delle comuni lastre anche alle altre radiazioni visibili, è assai più pratico ricorrere, invece, ad un secondo metodo basato sull' impiego dei sensibilizzatori ottici. Esso si fonda sul principio di Vogel, ossia sul fatto che molte sostanze coloranti, aggiunte alle preparazioni sensibili, ne modificano la sensibilità alle diverse radiazioni, esaltandola sopratutto nelle regioni spettrali vicino a quelle che vengono assorbite dalla sostanza colorante impiegata. Tale potere sensibilizzante è posseduto dai derivati del difenil e trifenilmetano, dell'acridina e fenilacridina e della chinolina (³) e sembra sia dovuto alla formazione fra colore e sale d'argento di un composto analogo alle lacche. Ed è, verosimilmente, la regione d'assorbimento di questo composto che corrisponde alla zona di sensibilizzazione della lastra fotografica.

Numerosi sono i colori sensibilizzanti ed in tal modo è possibile l'ottenere lastre sensibili alle più svariate gamme di radiazioni visibili. Ma fra tutte queste sostanze non ne esiste alcuna che impartisca alla

(¹) Phil. Trans., **171**, II, 65-673 (1880); **177**, II, 457-69 (1886). (²) Compt. rend., **143**, 167 (1906). (³) *A.* et *L. Lumière* e *Seyewetz*, Revue des travaux scient. de M. M. Lumière, p. 123 (1914).

lastra una sensibilità ai diversi colori analoga a quella dell'occhio umano (lastra isocromatica), cosa che sarebbe della massima importanza per la comune fotografia e neppure è possibile ottenere una sensibilità omogenea per tutte le radiazioni (lastra omogeneamente pancromatica) come sarebbe richiesta per gli studi spettrografici.

Mescolando tra loro sensibilizzatori di varie azioni, queste molto spesso non si sommano, talvolta anzi si nuociono a vicenda; in qualche caso solamente si ottengono risultati migliori che usandone uno solo.

Le ricerche che vennero eseguite allo scopo di studiare l'azione delle varie sostanze coloranti sulla sensibilità cromatica delle emulsioni fotografiche, come pure il rapporto fra questa azione ed il loro assorbimento luminoso, sono assai numerose. Fra esse sono della massima importanza quelle ormai classiche dello stesso Vogel e di J. M. Eder; in Italia notevole contributo è dovuto a R. Namias.

Nella comune fotografia pancromatica, come pure nella pratica della selezione tricroma, si compensa il non completo isocromatismo delle lastre impiegate mediante l'uso di appropriati filtri di luce ed a questo scopo sono state rivolte la maggior parte delle ricerche anche recenti sui sensibilizzatori. Pure numerosi furono gli studi diretti all'estendere il più possibile la sensibilità delle emulsioni verso il rosso ed il principio dell'infrarosso [1]. Pochissimi sono, invece, i cenni che si trovano in tali lavori sui metodi atti ad ottenere lastre che si avvicinino il più possibile alle omogeneamente pancromatiche e le poche formule indicate o non corrispondono praticamente, od utilizzano sostanze che non esistono in commercio e richiedono lunga e difficile preparazione.

Ora è precisamente questo il tipo di lastre che, come è già stato detto, sarebbe richiesto per lavori spettrografici nel campo visibile, sopratutto quando si vogliano eseguire spettri di assorbimento qualitativi

(1) *H. Lehmann*, Ann. Physik., **5**, 633-58 (1901).
H. Hermann, Ann. Physik., **16**, 684-707 (1905).
Gargam de Moncetz, Compt. rend., **149**, 851 (1909).
E. König, Das Arbeiten mit farben empfindlichen Platten. Berlin, 1909. Gustav Schmidt.
F. Croze, Comp. rend., **150**, 860-63 (1910); Ann. de Phys. 35-134 (1914).
L. Geiger, Ann. Physik, **39**, 752-88 (1908).
J. M. Eder, Sitzber. Akad. wiss. Wien, **123**, II (1914).
K. Meissner, Ann. Physik, **50**, 713-28 (1916).
C. F. Meyer, Astrophys. J., **45**, 93-102 (1917).
W. F. Meggers, Bur. Standards, Sci. Papers, n. 312, 371-95 (1918).
Meggers e *Kiess*, Bur. Standards, Sci. Papers, n. 324 637-51 (1918).

d'insieme, nei quali le regioni di minor sensibilità delle lastre pancromatiche, sovrapponendosi alle curve di assorbimento, le modificano alquanto seppure non le svisano completamente. Le lastre pancromatiche del commercio, fra le quali cito come ottime le Cappelli Pancromatiche, le V. R. Lumière e le Procédé Jougla, non si prestano che per lavori di poca importanza o di orientamente perchè, almeno per ora, non è possibile ottenere lastre che possono conservare per lungo tempo un'ottima pancromatizzazione.

Ho creduto opportuno, per tali considerazioni, di eseguire un breve studio sistematico sull'azione sensibilizzante di diverse sostanze esistenti in commercio scelte opportunamente in base alle loro proprietà già conosciute ed usate da sole od in unione con altre, allo scopo di verificare quali sieno le formule che più si prestano alla pancromatizzazione delle lastre per uso spettrografico, pel quale sono richieste una sensibilità cromatica il più possibilmente uniforme insieme ad una buona sensibilità generale, che serva ad evitare tempi di posa troppo lunghi pur adoperando una stretta fessura.

PARTE SPERIMENTALE.

L'effetto sensibilizzante di un pancromatizzatore comunemente viene studiato fotografando lo spettro di una luce bianca su di una lastra sensibilizzato con la sostanza in esame. Lo spettro continuo, così fotografato, si presenta con alcune lacune più o meno marcate corrispondenti alle regioni spettrali per le quali la lastra possiede minore sensibilità. Volendo poi riportare il risultato in diagramma, viene misurata l'opacità della lastra lungo tutto lo spettro a mezzo di un diafanometro o di un fotometro; come ascisse si prenderanno le lunghezze d'onda, o le righe di Fraunhofer e come ordinate le opacità così determinate.

Questo metodo, però, è piuttosto lungo e richiede l'uso di un buon fotometro, che non sempre è a disposizione dello sperimentatore. Per questa ragione ho creduto opportuno nelle presenti ricerche d'usare un altro metodo, che non richiede l'uso di tale apparecchio ed è assai rapido, pur fornendo curve di sensibilizzazione assai nitide e precise, forse più di quelle ottenute coll'esame fotometrico.

Esso si basa sull'eseguire, su di una medesima lastra sensibilizzata, vari spettri di una stessa luce bianca con vari tempi di posa, cominciando da uno brevissimo ed aumentandoli mano mano, fino a dare una lunga posa per l'ultimo. Spostando a mezzo di una cremagliera, dopo ogni posa, lo chassis in misura eguale all'altezza dello spettro fotogra-

fato, si otterranno sulla lastra tutti gli spettri fotografati contigui uno sopra l'altro. Se i tempi di posa sono stati scelti opportunamente, il primo, quello a minor esposizione, avrà impressionata debolmente la lastra e solo nelle regioni di maggior sensibilità; per gli spettri successivi l'impressione si estenderà verso le altre regioni, tanto più quanto maggiore sarà stata la posa, fino ad ottenere per l'ultimo un annerimento quasi omogeneo per tutta la sua estensione.

L'apparecchio impiegato in queste ricerche è un grande spettrografo Hilger in quarzo, modello E_2, per lastre 10,2 $\times$ 25,4 cm. La sua dispersione per lo spettro visibile non è grande, ma l'ottima nitidezza dei risultati lo rende perfettamente atto al presente studio. Come sorgente di luce bianca venne impiegata una lampada Nernst di circa 100 candele a filamento verticale; la fessura dello spettrografo era regolata alla larghezza di $^1/_{100}$ di mm. ed all'altezza di 3 mm. e su di essa veniva proiettata l'immagine del filamento Nernst mediante una lente in quarzo, del fuoco di cm. 15,4 e del diametro di mm. 59. Come tempi più opportuni per le pose successive furono adottati i seguenti: $^1/_4''$, $^1/_2''$, 1'', 2'', 4'', 8'', 16'', 32'', 64'', 128'' e 256''. A conveniente distanza sopra e sotto la serie di questi spettri, venne fotografato lo spettro della scintilla condensata scoccante fra elettrodi di ferro, allo scopo di reperare le lunghezze d'onda.

Nelle figure 1^a ed 1^b sono riprodotti due spettri di sensibilizzazione così ottenuti, quelli dell'etilcianina e del rosso di isochinolina. Nella prima di esse si vede chiaramente il forte minimo di sensibilità a 5135 Å (1 Å=0,1μμ) ed inoltre la zona di sensibilizzazione nella regione dal verde-giallo all'aranciato-rosso, zona che presenta due massimi a 5673 Å ed a 6151 Å, inframezzati da un debole minimo a 5911 Å. Il rosso isochinolina presenta invece un minimo a 5214 Å ed un massimo a 5716 Å. Dal paragone di questi due spettri di sensibilizzazione ottenuti nelle identiche condizioni, risulta inoltre chiaramente che l'etilcianina diminuisce la sensibilità generale della lastra, sopratutto per la regione azzurro-violetta, assai più del rosso isochiuolina, nel mentre la sua azione si estende maggiormente verso l'aranciato-rosso.

Le misure esatte delle posizioni dei massimi e dei minimi vennero eseguite impiegando il diaframma a tre finestrine di Hartmann, che permette la perfetta sovrapposizione degli spettri in esame con quello campione.

Tutti i sensibilizzatori, soli od in miscela, furono adoperati a grande diluizione (da $^1/_{30\cdot000}$ a $^1/_{100\cdot000}$) ed in soluzioni o puramente acquose od acquoso-alcooliche. Quest'ultime presentano il vantaggio di non richie-

dere il lavaggio della lastra dopo la sensibilizzazione e di renderne più rapido l'asciugamento, pur sensibilizzando assai bene e senza macchie. Non devono però contenere alcool in proporzione maggiore del 30 %, altrimenti il potere sensibilizzante ne riesce alquanto diminuito. Venne sperimentata l'aggiunto alle soluzioni di piccole quantità di ammoniaca (1-3 cc. di ammoniaca al 20,5 % in 100 cc. di soluzione) che come è noto aumenta la rapidità generale delle lastre sensibilizzate, ma può produrre una velatura generale più o meno intensa. In alcuni casi appropriati è stato anche sperimentato il metodo indicato da G. Selle e da Richard ed Abribat [5] e che consiste nel trattare anzitutto la lastra colla soluzione pancromatizzante decolorata mediante l'aggiunta di poche gocce di acido acetico, immergendola poi in una soluzione assai diluita di ammoniuca, che ricolora il sensibilizzatore già penetrato nello strato sensibile.

Le lastre usate in queste ricerche furono le Cappelli etichetta rossa (extra rapide) e verde (media rapidità). Esse venivano immerse nella soluzione pancromatizzante per 3-4 minuti al buio perfetto, lavate per un minuto o due nell'acqua corrente, solamente nel caso che le soluzioni impiegate fossero puramente acquose; ed asciugate ponendole verticalmente in un comune sgocciolatoio da fotografia posto in un armadio al riparo dalla luce e dalla polvere. Preparando poche lastre per volta ho trovato assolutamente inutile asciugarle ricorrendo alle centrifughe, alle stufe speciali od alla cassetta con cloruro di calcio come comunemente viene consigliato. Le lastre venivano sensibilizzate alla sera ed adoperate il giorno dopo. Esse venivano poi sviluppate al buio completo per quattro minuti nel bagno all' idrochinone-metol, consigliato per le lastre Cappelli, diluito con egual volume di acqua distillata. Come fissaggio venne usata una soluzione di iposolfito sodico al 30 % con bisolfito sodico.

Per poter meglio paragonare i risultati tutte le sensibilizzazioni e gli sviluppi furono eseguiti alla temperatura di 17°. Nella stagione fredda, a tale scopo, i bagni venivano riscaldati e le bacinelle poste in una cassetta ovattata, che manteneva assai costante la temperatura delle soluzioni.

I sensibilizzatori che furono in tal modo studiati sono i seguenti:
Ortocromo T (paratoluchinaldina-paratoluchinoleina-etilcianina).
Pinaverdolo (paratoluchinaldina-chinoleina-metilcianina).
Pinacromo (paraetossichinaldina-paraetossichinoleina-etilcianina).

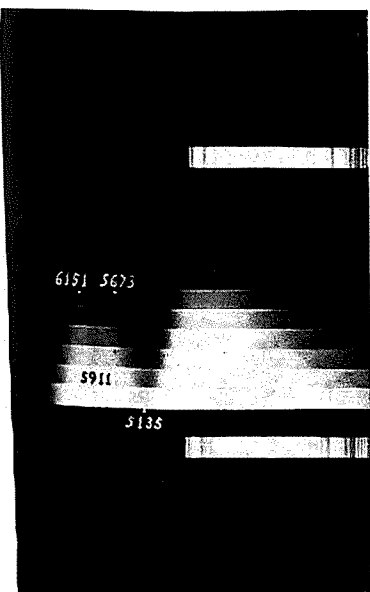
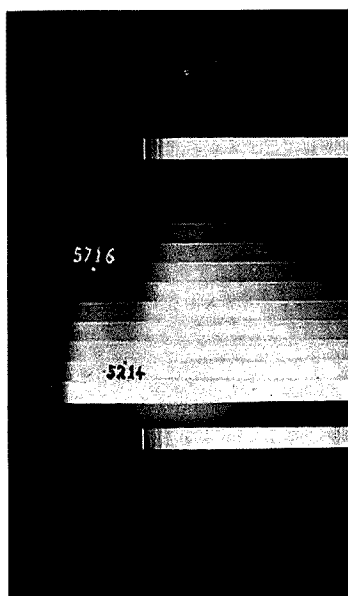
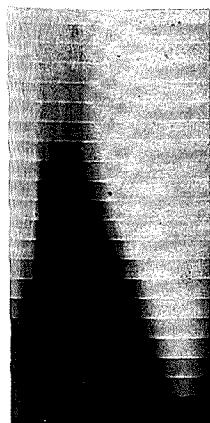
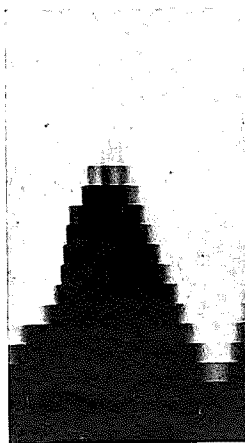
(5) Progresso fotografico, 31, 45 (1924).

Fig. 1a

Fig. 1b

Fig. 2b

Fig. 2c

Fig. 2d

Pinacianolo (formato dalla saldatura di due nuclei chinoleici a mezzo di due atomi di carbonio).

Violetto Pinacromo (di composizione non resa nota).

Azzurro Pinacromo (è un pinacianolo con un gruppo OC_2H_5) ([6]).

Etilcianina (bromuro di lepidin-chinolinetilcianina).

Rosso di isochinolina (rosso chinolina).

Pinallavolo (di composizione non resa nota) ([7]); tutti forniti dalla fabbrica Meister Lucius di Hoechst am Main ed inoltre:

Verde malachite (Merck) (cloruro di tetrametildiamidotrifenilcarbinolo).

Eosina (tetrabromofluoresceina).

Eritrosina (tetraiodofluoresceina).

Nigrosina solubile in acqua.

Dapprima vennero studiate le soluzioni di una sola di queste sostanze alla volta, poi miscele di due o più.

Dei numerosi risultati ottenuti i migliori sono senza dubbio quelli forniti dalle soluzioni contenenti come miscela base il pinacromo ed il violetto di pinacromo. Quest' ultima sostanza colorante, di recente introdotta in commercio, sensibilizza assai bene fino al rosso deciso, ma è senza azione pel verde e presenta un minimo secondario col centro a 6118 Å (aranciato). La sua azione perciò si può ritenere eguale a quella del pinacianolo; ma mentre quest'ultimo non si presta ad essere usato in unione alle isocianine sensibilizzanti anche il verde (quali l'ortocromo, il pinaverdolo ed il pinacromo), il violetto pinacromo dà con esse delle miscele che posseggono ottime proprietà pancromatizzanti.

Il pinacromo sensibilizza abbastanza bene pel verde e benissimo pel giallo e l'aranciato, presentando un minimo secondario a 5697 Å assai più debole di quello analogo dell'ortocromo T. La miscela pinacromo-violetto pinacromo conserva inalterate le proprietà sensibilizzanti dei singoli componenti; perciò sensibilizza fino al rosso deciso, come il violetto pinacromo, copre il verde quanto il pinacromo e presenta inoltre i minimi secondari dei due sensibilizzatori assai attenuati, ciascuno essendo coperto dalla zona di ottima sensibilizzazione dell'altro pancromatizzatore. Ottimo in proposito è il bagno consigliato nel « Manuale Pina » ([8]), nel quale i due sensibilizzatori vengono impiegati in eguale quantità;

([6]) Per i precedenti sensibilizzatori, vedi *König*, Phot. Korr., 1903; *J. M. Eder*, Sitzber. Akad. wiss. Wien, Abt. II, 124, 231-240 (1915). ([7]) *König*, Phot. Rund., 26, n. 6, 80 (1921); *J. M. Eder*, Anz. Akad. wiss. Wien, n. 22-3, 197-8 (1925). ([8]) Edito da Meister Lucius e Brüning. - Hoechst a. Main.

infatti ho potuto verificare che aumentando o diminuendo la quantità relativa dell'uno o dell'altro i risultati sono meno buoni e sopratutto i due minimi secondari si coprono meno bene.

Ho cercato di eliminare il debole minimo di sensibilità per il verde-azzurro, impartito alla lastra da questa miscela, aggiungendo ad essa alcuni tra i sensibilizzatori specifici del verde, ma i risultati furono negativi. Nemmeno l'aggiunta del pinaflavolo è consigliabile, perchè esalta troppo la sensibilità della lastra per la regione verde-rossa in paragone a quella violetto-azzurra non prestandosi quindi per uso spettrografico.

Nell'etilcianina, invece, ho trovato un sensibilizzatore che, usato insieme al pinacromo-violetto pinacromo, impartisce alla lastra sensibilità completamente uniforme dal verde al rosso; infatti nel suo spettro di sensibilizzazione (fig. 1ª) si trovano, come abbiamo già visto, due deboli massimi a 5673 e 6151 Å ed un minimo a 5911 Å che corrispondono come posizione abbastanza bene ai due deboli minimi 5697 e 6118 Å ed al massimo che li separa della miscela pinacromo-violetto pinacromo. Nella lastra sensibilizzata nella soluzione di queste tre sostanze, la zona azzurro-verde riesce coperta quanto colla sola miscela pinacromo-violetto pinacromo e presenta inoltre una sensibilità perfettamente omogenea per tutte le altre radiazioni visibili. Tale miscela mi sembra perciò assai raccomandabile per pancromatizzare le lastre destinate alla spettrografia visibile.

Ottimi risultati mi sono stati forniti dal bagno seguente:

Acqua distillata	cc.	220
Soluzione pinacromo ($^1/_{1000}$)	»	2
» violetto pinacromo ($^1/_{1000}$) .	»	2
» etilcianina ($^1/_{1000}$)	»	2

La lastra viene immersa in tale soluzione per 3-4 minuti al buio completo, poi lavata in acqua corrente per 1-2 minuti e messa ad asciugare in un comune sgocciolatoio, posto in ambiente assolutamente buio ed al riparo dalla polvere. Si possono sostituire i 220 cc. di acqua distillata con una miscela di 150 cc. di acqua distillata e 70 cc. d'alcool a 95°. In tal caso le lastre si pongono ad asciugare appena tolte dal bagno di sensibilizzazione, senza lavarle. L'uso delle soluzioni acquoso-alcooliche è certamente assai pratico per le ragioni già esposte ma mi sembra che con quelle puramente acquose i risultati riescano migliori.

Le lastre sensibilizzate, come è stato ora descritto presentano una sensibilità generale minore (da $^1/_2$ ad $^1/_3$) di quella originaria; quella

delle Cappelli rosse diventa circa eguale a quella delle comuni pancromatiche del commercio. Ciononostante richiedono per buoni spettrogrammi pose minori di quest'ultime, data la loro ottima omogeneità di sensibilizzazione.

Allo scopo di illustrare in modo evidente l'importanza dell'uso di buone lastre pancromatiche nella spettrografia d'assorbimento, nelle figure 2b e 2c, sono riprodotti due spettri qualitativi d'insieme dell'assorbimento visibile del $KMnO_4$ in soluzione acquosa. Essi sono stati ottenuti, nelle identiche condizioni, rispettivamente su di una lastra « Procédé »

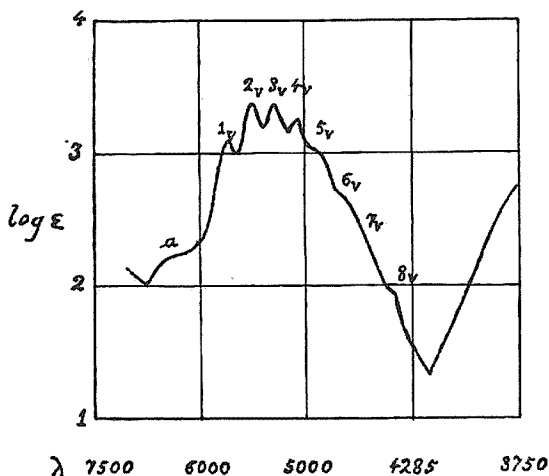



Fig. 2ª

Jougla, che è una delle migliori pancromatiche del commercio, e su di una Cappelli rossa pancromatizzata colla formula sopra riportata. Nella fig. 2ª è riprodotto, invece, il diagramma quantitativo (log. coefficenti di assorbimento molecolare-lunghezze d'onda) dell'assorbimento della medesima sostanza e per la stessa regione, determinato col metodo spettrofotometrico di Victor Henri [9].

Come risulta immediatamente anche ad un sommario esame, la curva dello spettro qualitativo ottenuto sulla lastra « Procédé » (fig. 2ᵇ) si scosta alquanto da quella quantitativa, in causa delle tre forti zone di minor sensibilità di tale lastra, corrispondenti rispettivamente alla debole banda secondaria *a* ed alle striscie 1_v-2_v e 3_v-4_v ; in quella

(9) Vedi *E. Viterbi*, Questa Gazzetta, **55**, 127 (1925).

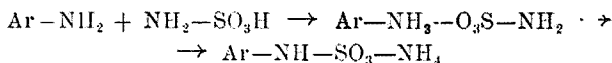
fornita dalla lastra da me pancromatizzata (fig. 2°) la differenza consiste, invece, solamente in un leggero aumento dei valori dell'assorbimento delle due striscie 3_γ e 4_γ, corrispondenti al debole minimo di sensibilità di tale lastra per la regione verde-azzurra. Tale curva rispecchia perciò abbastanza bene l'andamento quantitativo del fenomeno. Ancor migliore risultato si ottiene usando una tale lastra ed aumentando i tempi di posa oltre il normale. In tal caso bisogna, però, applicare sul retro della lastra un foglio di carta nera spalmato di glicerina, per evitare la formazione dell'alone. La spettro così ottenuto (fig. 2^d), fornisce una curva ad andamento assolutamente analogo a quella quantitativa.

Queste ricerche furono eseguite nell' Istituto di Chimica Generale della R. Università di Padova diretto dall' Illustre Prof. Arturo Miolati, al quale sento il dovere di rendere vive grazie.

Padova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

QUILICO Adolfo. — Azione dell'acido amminosolfonico sulle ammine aromatiche.

In un precedente lavoro [1], ho avuto occasione di occuparmi del sale di ammonio dell'acido α-naftilsolfammico riscontrando notevoli divergenze con alcuni dei risultati fino allora noti. Questo sale era stato ottenuto da Piria nel 1851 [2], che ne aveva constatato la instabilità di fronte agli acidi anche deboli, e l'inesistenza dell'acido libero il quale, appena posto in libertà, si decompone con formazione di solfato di α-naftilammina. Questi fatti sono stati confermati nel lavoro citato, nel quale è anche stabilito che l'α tionaftammato d'ammonio di Piria fonde a 185°. Paal e Janicke, estendendo alla α-naftilammina una reazione generale scoperta da Paal e Kretschiner [3] di preparazione dei derivati solfammici dalle ammine e dall'acido amminosolfonico NH_2-SO_3H secondo lo schema:

$$Ar-NH_2 + NH_2-SO_3H \rightarrow Ar-NH_3-O_3S-NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Ar-NH-SO_3-NH_4$$

[1] *G. R. Levi* e *A. Quilico*, Giornale di Chimica Ind. ed Appl. 7, 127 (1915).
[2] *Piria*, Ann., 78, 31 (1851). [3] Ber., 28, 3160 (1895).

asseriscono di avere ottenuto e con buona resa, il solfamınato di ammonio e da questo, per semplice acidificazione con HCl, l'acido α-naftilsolfammico libero.

Nella loro memoria sono dati i punti di fusione del sale di ammonio (245° con decomposizione) e dell'acido libero (272° con decomposizione) e viene altresì constatata la stabilità di questo acido di fronte agli agenti idrolizzanti, in contrasto con l'instabilità di altri acidi solfammici preparati con lo stesso procedimento.

La discordanza tra il punto di fusione del sale di ammonio da me preparato e quello di Paal e Janicke, l'insuccesso dei tentativi diretti ad isolare l'acido solfammico dal sale di ammonio ottenuto dalla α-nitronaftalina con la reazione di Piria, la stabilità dell'acido ottenuto da questi autori che è senza esempio negli acidi solfammici conosciuti, la facilità con la quale il sale di sodio dell'acido α-tionaftammico di Piria si traspone secondo lo schema [4]:

$$C_{10}H_7-NH-SO_3Na \xrightarrow{170^0-240^0} C_{10}H_6(NH_2)(SO_3Na)$$

fanno ritenere che il sale di ammonio di Paal e Janicke sia un vero derivato solfonico. Nel corso delle esperienze intese a chiarire questo punto, ho potuto constatare con numerosi esempi, che la formazione di derivati solfammici è una *reazione generale* al disotto di una determinata temperatura, al di sopra della quale si ottengono invece, con resa quantitativa dei veri derivati solfonici. Questo può rendere ragione degli equivoci in cui sono incorsi Paal ed allievi descrivendo come solfammici dei veri derivati solfonici.

Per l'identificazione degli acidi amminosolfonici formatisi nella reazione ho seguito il procedimento classico di Cleve, Armstrong e Wynne, che si basa sulla loro trasformazione in solfocloruri e solfammidi di acidi clorosolfonici aventi punti di fusione noti.

* * *

L'acido amminosolfonico, NH_2-SO_3H, si ottiene secondo Raschig [5], saturando con una lenta corrente di anidride solforosa una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilammina, lasciando in riposo per parec-

(4) Ber., 27, 1241 (1894). (5) D. R. P. di *G. Tobias*, Friedlaender, 4, 527 (1894).

chie ore e concentrando il liquido fino a comparsa dei primi cristalli, L'acido si purifica per ricristallizzazione dall'acqua e lavaggio fino a scomparsa delle reazioni dell'acido cloridrico e dell'idrossilammina. Se si opera in soluzione concentrata e si protrae la corrente di SO_2 per due o tre giorni si riesce ad ottenere la quasi totalità dell'acido in cristalli abbastanza puri, direttamente impiegabili dopo lavaggio ed essicamento.

La reazione con le ammine è stata eseguita aggiungendo a 5 6 parti dell' ammina calda una parte di acido amminosolfonico finamente polverizzata a piccole porzioni agitando fino a completa dissoluzione di questo, riscaldando con dispositivo a ricadere a temperatura e per tempi variabili nei diversi casi.

1. *α-naftilammina e acido amminosolfonico.* — Ho fuso in un pallone gr. 60 di naftilammina, ed ho aggiunto agitando 10 grammi di NH_2—SO_3H polverizzato. Dopo pochi minuti il liquido omogeneo diviene denso per la formazione del sale di α-naftilammina dell'acido di Raschig ed occorre, per evitare surriscaldamenti locali, aggiungere ancora altra α-naftilammina.

In una prima esperienza ho protratto il riscaldamento a 180-190° per 2 ore; lasciata raffreddare la massa ho aggiunti alcuni volumi di benzolo per evitarne l'agglomerazione, ed ho eliminato l'eccesso della ammina mediante ripetuti lavaggi con etere. Ho ottenuto così il sale di ammonio grezzo (gr. 20), sotto forma di una polvere cristallina che ho purificato mediante dissoluzione in alcool metilico bollente e successiva riprecipitazione con etere. Il sale così ottenuto ha un colore violaceo chiaro, è facilmente solubile in acqua e cristallizza da questa in belle e grandi scaglie: la polvere è bianca. Il sale perfettamente secco riscaldato mostra a 243° tracce di fusione, fonde a 245° e a 255° è completamente decomposto. Il punto di fusione dato da Paal e Janicke è 245°; ma dato la natura di queste sostanze è più razionale indicare l'intervallo di decomposizione. Dalla soluzione del sale di ammonio, per semplice trattamento con acido cloridrico, precipita l'acido in lamine quadrate splendenti, leggermente violacee. L'acido si lascia facilmente purificare per ricristallizzazione all'acqua bollente. Una soluzione acquosa di sale di ammonio riscaldata per parecchie ore a bagno maria con HCl non ha mostrato nessun segno di decomposizione e non ha fornito nessuna traccia di α-naftilammina, mentre l'α-naftilamminsolfammato d'ammonio preparato con il metodo di Piria, riscaldato in soluzione acquosa odora sensibilmente di α-naftilammina, e per aggiunta di HCl e poi di KOH fornisce un abbondante precipitato di α-naftilammina.

L'acido solfammico di Paal fornisce alla diazotazione un diazo giallo cristallino poco solubile, che copula con β-naftolo dando un rosso solu-

bile in acqua (presenza del gruppo solfonico) mentre il solfammato di Piria fornisce un diazo incoloro, molto solubile in acqua che copula con β-naftolo in rosso insolubile in acqua, solubile in benzolo (assenza del gruppo solfonico).

L'acido di Paal e Janicke comincia a dar segni di alterazione a 268° e a 270° è quasi completamente decomposto. Paal e Janicke dànno per esso 272° con decomposizione.

In una seconda prova ho eseguito la reazione ad una temperatura compresa tra 100 e 150° facendo durare il riscaldamento un'ora e mezza; il risultato è stato il medesimo: il sale di ammonio ottenuto presentava tutte le caratteristiche di quello ottenuto a temperatura più elevata.

Ho infine eseguito una terza prova alla temperatura del bagno maria riscaldando per due ore; in queste condizioni per trattamento con benzolo ed etere ho ottenuto un sale di ammonio contenente tracce d'ammidosolfonato di α-naftilammina che, ricristallizzato da acqua leggermente ammoniacale mostra tutte le caratteristiche del solfammato di Piria. Esso fonde infatti a 185° con decomposizione, è molto solubile in acqua calda, ed è facilmente decomponibile dagli acidi con formazione dei sali di α-naftilammina: anche il comportamento alla diazotazione ed alla copulazione dimostrano trattarsi di un derivato solfammico. La reazione di Paal è dunque applicabile alla α-naftilammina sotto i 100°. A temperature superiori si forma un'acido α naftilamminsolfonico che ho potuto identificare con l'acido α-naftilammin-2-solfonico.

A tale scopo si sottopone il diazocompnsto umido alla reazione di Sandmeyer; l'acido clorosolfonico che si separa in pagliette cristalline, viene trasformato in sale di potassio, e quindi in solfocloruro mediante riscaldamento (2 ore a 120-140°) con metà del suo peso di PCl_5 polverizzato. Ho ottenuto un solfocloruro che allo stato grezzo fondeva a 70° e dopo due successive ricristallizzazioni dall'etere fondeva a 80°. Il cloruro dell'acido 1-cloro-2-naftalinsolfonico, preparato da Cleve [6], fonde ad 80°; quindi l'acido solfammico descritto da Paal e Janicke è in realtà l'acido 1-naftilammin 2 solfonico. Come ulteriore conferma, ho preparato questo acido per trasposizione dell'acido naftionico (riscaldamento a 180-240° del naftionato di sodio sospeso in naftalina) [7], riscontrandone la perfetta identità di comportamento.

2. *Anilina e acido amminosolfonico.* — In questa reazione Paal e Jänicke hanno ottenuto il fenilsolfammato di ammonio, al quale sono state assegnate in due successivi lavori, proprietà completamente diverse.

[6] Ann., **241**, 61 (1887). [7] *Cleve*, Ber., **24**, 3472 (1891).

Nel primo lavoro [8], si asserisce che questo sale carbonizza senza fondere, mentre nel secondo [9] si dà un punto di fusione di 152°. Anche in questo caso, a seconda della temperatura alla quale si eseguisce la reazione, si può ottenere un derivato solfonico o un derivato solfammico [10].

In una prima esperienza eseguita riscaldando per 2 ore alla temratura di ebollizione dell'anilina, 60 gr. di ammina con 10 gr. di acido amminosolfonico, ho ottenuto, dopo trattamento con etere gr. 12 di sale di ammonio che ho purificato mediante lavaggio con alcool metilico e successiva ricristallizzazione dall'acqua.

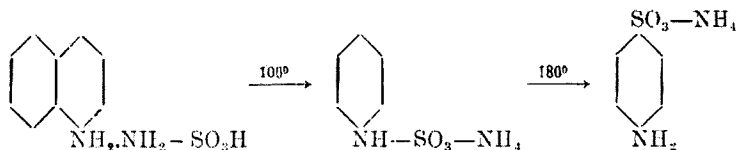
Il prodotto non fonde, ma carbonizza al disopra dei 250°.

Addizionando dell'acido cloridrico alla soluzione acquosa del sale si separa l'acido libero in lunghi aghi solubili in acqua bollente, pochissimo solubili a freddo. Questo acido fornisce alla diazotazione un diazo poco solubile che si separa allo stato cristallino. Il sale ammonico non subisce idrolisi per riscaldamento con gli acidi diluiti, e per conseguenza è un acido solfonico, come confermano le reazioni di copulazione.

Il diazocomposto, sottoposto alla reazione di Sandmeyer fornisce un acido clorobenzensolfonico molto solubile che ho trasformato in sale di sodio mediante una soluzione satura di NaCl. Dal sale secco, riscaldato con 0,6 parti di PCl_5 ho preparato il solfocloruro che cristallizza in aghetti dal benzolo p. f. 53°. Questo è il punto di fusione del solfocloruro corrispondente all'acido solfoanilico [11], per cui il sale di ammonio infusibile ottenuto da P. e K. era solfoanilato di ammonio.

In una seconda esperienza eseguita alla temperatura del bagno maria per lo stesso tempo, ho ottenuto un sale di ammonio che, purificato mediante lavaggio con etere, dissoluzione in alcool metilico e riprecipitazione con etere, fonde a 150-152°. Esso è facilmente idrolizzabile dagli acidi diluiti ed ha tutto il comportamento dei solfammati. E' identico al solfammato fusibile di Paal e Janicke.

Resta quindi dimostrato anche nel caso della anilina la reazione:

$$C_6H_5NH_2 . NH_2-SO_3H \xrightarrow{100^\circ} C_6H_5NH-SO_3-NH_4 \xrightarrow{180^\circ} NH_2-C_6H_4-SO_3-NH_4$$

[8] D. R. P., 77118 di *Bayer*, Friedl., 3, 429 (1894). [9] *Paal* e *Kretschiner*, loc. cit. [10] *Paal* e *Janicke*, loc. cit. [11] *Geslich*, Ann. **180**, 106.

ma mentre per la α-naftilammina la posizione preferita è la orto rispetto al gruppo NH_2, in questo caso lo è la posizione para.

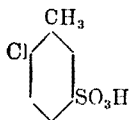
3. *Ortotoluidina e acido amminosolfonico.* — In questa reazione Paal ed allievi hanno ottenuto un preteso toluidinsolfammato di ammonio cristallizzato in aghi bianchi, p. f. 214-141°. Ho ripetuto l'esperienza riscaldando per 2-3 ore a 190° 60 gr. di ortotoluidina e 10 gr. di acido di Raschig ottenendo gr. 22 di sale d'ammonio lavato con etere, che ho purificato mediante dissoluzione in alcool metilico e riprecipitazione con etere. Il sale puro fonde tra 230° e 240°. Il prodotto non dà sensibile idrolisi per trattamento con acidi diluiti.

Dalle soluzioni concentrate del sale di ammonio, per aggiunta di HCl diluito si separa un precipitato cristallino, facilmente solubile in soluzione di carbonato sodico. Si tratta anche in questo caso di un acido amminosolfonico come è dimostrato dalle reazioni di diazotazione e di copulazione.

Dal diazocomposto poco solubile ottenuto dall'acido in questione, sottoponendolo alla reazione di Sandmeyer si ottiene un acido clorotoluensolfonico poco solubile che si separa quasi immediatamente in laminette lucenti.

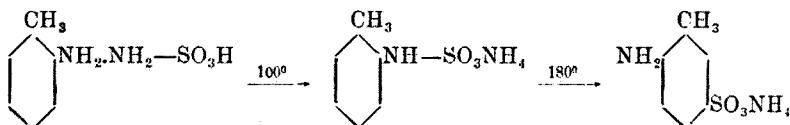
Il sale di potassio ottenuto con K_2CO_3, trattato per 2 ore a 140° con 0,6 parti di PCl_5 fornisce un solfocloruro di ortoclorotoluene che purificato mediante cristallizzazione dall'etere fonde a 65°. L'ammide, ottenuta per trattamento con ammoniaca alcoolica, cristallizza in grandi lamine madreperlacee che fondono a 127°. Questi dati permettono di identificare il solfocloruro in questione con il cloruro dell'acido 1-metil-2-cloro-5-benzensolfonico.

CH_3

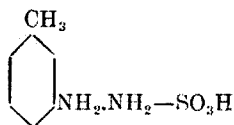
Cl | | SO_3H

per cui l'acido ottenuto con la reazione di Paal è l'1-metil-2ammino-5-benzensolfonico, non un acido solfammico.

In una seconda esperienza eseguita alla temperatura del bagno maria, ho ottenuto, con resa quasi identica a quella della precedente prova, un sale di ammonio che si ottiene per semplice lavaggio con etere in belle scaglie madreperlacee bianchissime. Il sale è solubilissimo in acqua ed in alcool metilico e può essere purificato col procedimento descritto. Il sale puro fonde nettamente a 185°. E' facilmente idrolizzabile dagli acidi e dà tutte le reazioni di un solfammato.

Anche in questo caso è applicabile la reazione generale di trasposizione:

$$\underset{\text{(benzene ring)}}{\overset{CH_3}{C_6H_4}}\,NH_2.NH_2-SO_3H \xrightarrow{100^0} \overset{CH_3}{C_6H_4}\,NH-SO_3NH_4 \xrightarrow{180^0} NH_2\overset{CH_3}{C_6H_3}SO_3NH_4$$

essendo ancora la posizione para rispetto al gruppo NH_2 quella preferita dal gruppo solfonico nella sua migrazione, come era prevedibile data l'analogia esistente tra ortotoluidina e anilina.

4. *Metatoluidina e acido amminosolfonico.* — Questa reazione non è ancora stata studiata, per cui ho cominciato col preparare il sale di metatoluidina dell'acido amminosolfonico:

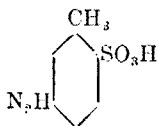
$$\overset{CH_3}{C_6H_4}\,NH_2.NH_2-SO_3H$$

Ad una soluzione alcoolica bollente di m.toluidina ho aggiunto la quantità teorica di acido amminosolfonico finamente polverizzato: per raffreddamento si separa quantitativamente il sale in cristalli bianchissimi che all'aria si colorano in giallo e poi in rosso.

Il sale è solubilissimo in acqua e fonde nettamente a 136°.

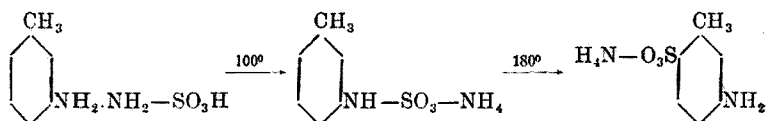
Ho riscaldato per 2 ore a 160-180° 60 gr. di m.toluidina e 10 gr. di acido. Lavando con benzolo e con etere e filtrando ho ottenuto gr. 18 di sale d'ammonio grezzo che, ricristallizzato dall'acqua, fonde a 190°. Per acidificazione della soluzione acquosa concentrata del sale d'ammonio si separa un acido metatoluidinsolfonico in aghetti.

Sottoponendo il diazocomposto poco solubile ottenuto alla reazione di Sandmeyer, si ha un acido metaclorotoluensolfonico molto solubile del quale ho preparato il sale di potassio. Il cloruro corrispondente è un liquido oleoso a temperatura ordinaria. L'ammide cristallizza in laminette madreperlacee dell'alcool, che fondono a 177-180°.

Siccome nella letteratura non sono descritti i cloruri degli acidi metaclorotoluensolfonici, non ho potuto confrontare questo prodotto con sostanze note. È molto probabile che si tratti dell'isomero 1 : 2 : 5.

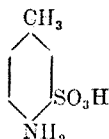
$$N_2H\,\overset{CH_3}{C_6H_3}\,SO_3H$$

Per realizzare la fase intermedia della reazione, e cioè la formazione del solfammato, ho ripetuta l'esperienza alla temperatura del bagno maria, ottenendo dopo lavaggio con benzolo ed etere un sale d'ammonio in laminette bianchissime, molto solubile in acqua che fonde nettamente a 125–127°. Si tratta d'un solfammato poichè dà tutte le reazioni d'idrolisi caratteristiche di questi composti.

Anche per la metatoluidina resta dimostrata la reazione:

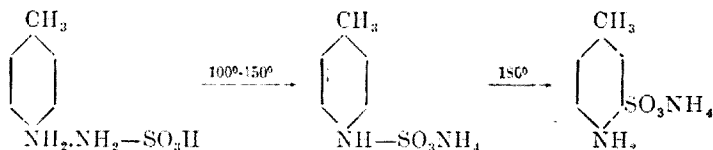
$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2.NH_2-SO_3H \xrightarrow{100^0} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH-SO_3-NH_4 \xrightarrow{180^0} H_4N-O_3S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$$

5. *Paratoluidina e acido amminosolfonico.* — Paal ed allievi [12] hanno ottenuto in questa reazione il paratoluidinsolfammato d'ammonio p. f. 206–215°.

In una seconda prova eseguita a temperatura inferiore ai 150° ho ottenuto un sale d'ammonio in scagliette madreperlacee che dopo purificazione fondeva a 208°, aveva il comportamento d'un vero solfammato e s'identificava quindi con quello di Paal [13]. Dalla soluzione acquosa concentrata, con HCl freddo si separa l'acido solfammico corrispondente. In una seconda esperienza eseguita a 180–190° da 60 gr. di paratoluidina e 10 gr. d'acido, ho ottenuto gr. 19 di sale d'ammonio grezzo che dopo trattamento con etere non fonde ma si decompone intorno ai 280°. Per acidificazione con acido cloridrico della soluzione acquosa precipita abbondantemente un acido in aghi sottili, perfettamente stabile di fronte agli agenti idrolizzanti e che alle reazioni di diazotazione e di copulazione mostra di essere un acido toluidinsolfonico.

Dal diazocomposto poco solubile, sottoposto alla reazione di Sandmeyer ho ottenuto un acido paraclorotoluensolfonico del quale ho preparato il cloruro col metodo descritto. Questo, purificato per ricristallizzazione dall'etere fonde a 55°, mentre l'ammide fonde a 153–154°. Dei due acidi paratoluidinsolfonici isomeri possibili si è formato l'1-3-4:

$$CH_3 \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH_2$$

(12) *Wynne*, Soc., 61, 1040. (13) *Wynne*, Soc., 61, 1075.

come era prevedibile essendo occupata la posizione para preferita dal gruppo solfonico nella sua migrazione. Ha avuto luogo la trasposizione:

$$\underset{NH_2.NH_2-SO_3H}{\overset{CH_3}{C_6H_4}} \xrightarrow{100^0\text{-}150^0} \underset{NH-SO_3NH_4}{\overset{CH_3}{C_6H_4}} \xrightarrow{180^0} \underset{NH_2}{\overset{CH_3}{C_6H_3}}SO_3NH_4$$

6. *β-naftilammina e acido amminosolfonico.* — Lo studio di questa reazione non era ancora stato fatto. Ho preparato il sale di β naftilammina dell'acido amminosolfonico aggiungendo ad una soluzione alcoolica bollente dell'ammina la quantità teorica di acido disciolta nella minima quantità d'acqua possibile. Per raffreddamento si separa completamente il sale in grandi scaglie argentee che si lavano con poco etere. Il sale è facilmente solubile in acqua calda, è stabile all'aria e fonde nettamente a 217°.

Ho eseguito la reazione tra β-naftilammina e acido amminosolfonico riscaldando 5–6 parti di ammina con una parte di acido, ma non ho ottenuto risultati soddisfacenti per la formazione di grandi quantità di ββ-dinaftilammina derivante da condensazione di due molecole di ammina con eliminazione di ammoniaca il cui svolgimento fu infatti constatato durante il riscaldamento. Si otteneva così una massa solida anche a temperature abbastanza elevate dalla quale era molto penoso estrarre i sali ammonici. Sono ricorso direttamente al sale secco portandolo alla temperatura voluta, sia mediante riscaldamento in stufa ad aria, sia sospendendolo in un mezzo inerte (naftalina fusa, cimene ecc.), facilmente eliminabile a reazione compiuta.

Ho ottenuto i seguenti risultati:

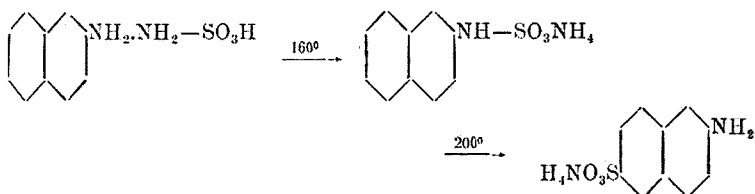
a) Riscaldando per parecchie ore il sale a **160°**, ho ottenuto un sale biancastro quasi completamente solubile in acqua, che dà con ammoniaca solo un debole precipitato di β- naftilammina. La soluzione leggermente ammoniacale filtrata ed evaporata, lascia cristallizzare un sale di ammonio che dà tutte le reazioni del β-naftilsolfammato di ammonio di Traube e di Levi e Quilico.

b) Riscaldando per 3–4 ore il sale di β-naftilammina a **200°** ho ottenuto una massa grigia che estratta con acqua ammoniacale ha fornito una soluzione mostrante una vivace fluorescenza azzurra. Da questa, per evaporazione ho ottenuto un sale di ammonio che si purifica mediante ricristallizzazione dall'acqua nella quale è facilmente solubile.

Dalle soluzioni l'acido cloridrico precipita un acido cristallino che si discioglie in soluzione di carbonato di sodio con intensa fluorescenza bleu; si tratta quindi di un acido solfonico della β-naftilammina.

Il solfocloruro ottenuto col noto procedimento, dopo ripotute cristallizzazioni dall'etere fonde a 108°. Siccome il cloruro dell'acido 2-cloro-6-naftalinsolfonico, preparato da Forsling ([14]) fonde a 109° l'acido ottenuto era l'acido di Brönner (2-6-naftilamminsolfonico).

Resta quindi dimostrata la reazione:

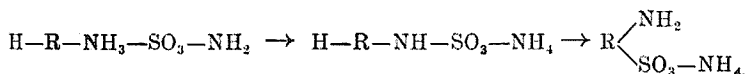
$$C_{10}H_7\cdot NH_2.NH_2-SO_3H \xrightarrow{160^0} C_{10}H_7\cdot NH-SO_3NH_4 \xrightarrow{200^0} H_4NO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2.$$

La temperatura relativamente elevata alla quale ha luogo la trasposizione del solfammato, spiega come la reazione di Piria applicata alla β-nitronaftalina non dia luogo a derivati solfonici.

Riassumendo:

a) È confermata l'estrema instabilità dell'acido α-naftilamminsolfammico ed è verificato che l'acido descritto da Paal come solfammico è l'acido α-naftilamminsolfonico 1-2.

b) È verificata la *generalità* della reazione di formazione dei derivati solfammici per riscaldamento delle ammine con acido amminosolfonico, estendendola alla metatoluidina ed alla β-naftilammina.

c) È dimostrato che l'azione dell'acido amminosolfonico sulle ammine conduce *sempre* in un primo tempo alla formazione di derivati solfammici e in un secondo tempo, a temperature superiori, a derivati solfonici, secondo lo schema:

$$H-R-NH_3-SO_3-NH_2 \rightarrow H-R-NH-SO_3-NH_4 \rightarrow R\begin{matrix} NH_2 \\ SO_3-NH_4 \end{matrix}$$

dove R è un radicale aromatico bivalente.

Questo spiega l'equivoco in cui sono caduti Paal ed allievi descrivendo come solfammici dei derivati solfonici, nel caso dell'α-naftilammina, dell'anilina e dell'ortotoluidina.

([14]) *Forsling*, Ber., **20**, 77 (1887).

La trasposizione avviene con particolare facilità per la α naftilammina, molto meno facilmente per la β-naftilammina. Nelle ammine benzeniche la posizione preferita dal gruppo solfonico nella sua migrazione è la *para* sempre che sia libera, altrimenti la *orto*. Per la α-naftilammina la posizione preferita è la *orto*, mentre che per la β naftilammina è la *amphi* (2-6), analogamente a quanto avviene nella reazione di copulazione dei diazocomposti.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Aprile 1926.

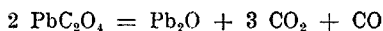
FERRARI A. — Il sottossido di piombo.

Si trovano descritti nella letteratura chimica, per la maggior parte degli elementi, ossidi a tenore d'ossigeno più basso degli ordinari la cui esistenza è incerta e che porterebbero ad ammettere per gli elementi in questione valenze inferiori alle normali. Il ritrovare la composizione voluta all'analisi chimica non è una dimostrazione sufficiente dell'esistenza di questi composti, perchè una miscela in dati rapporti del metallo finemente suddiviso e dell'ossido superiore porterebbe agli stessi risultati analitici. Un altro metodo impiegato per risolvere queste questioni è certamente più provante, però si presta a facili errori. Esso consiste nella determinazione del calore di formazione o di scomposizione di questi composti. Per il sottossido di piombo Pb_2O si sono avuti però con questo metodo risultati completamente contradditori da autori diversi. Un metodo assai appropriato d'indagine per queste questioni è stato introdotto recentemente: l'esame röntgenografico col metodo delle polveri di Debye-Scherrer e Hull. Con esso si rivela l'esistenza di una fase unica quando si tratti realmente del sottossido, e delle due fasi ossido superiore e metallo nel caso di una miscela. L'applicazione di questo metodo all'esame di questi problemi è stato introdotto da G. R. Levi nel 1924 per studiare l'esistenza o meno dei composti Ag_4O e Ni_2O. A mezzo di queste ricerche non sono stati ritrovati coi metodi di preparazione fin qui descritti questi pretesi composti. Ho ritenuto interessante esaminare con questo metodo il sottossido di piombo che è senza dubbio il meglio studiato dei sottossidi e del quale sono stati dati molti e diversi modi di preparazione.

Pelouze [1] Tanatar [2] H. G. Denham [3] Herschkowitsch [4] dimostrano di averlo ottenuto nella decomposizione dell'ossalato di piombo.

Puxeddu [5] l'avrebbe ottenuto per riduzione di Pb_3O_4 e PbO_2 con fenilidrazina. Altre vie di preparazione sarebbero l'ossidazione del metallo, e la riduzione dell'ossido con l'idrogeno in determinate condizioni. A queste preparazioni si presenta facile l'obiezione della possibiltà che si tratti di riduzione od ossidazioni incomplete. Alcune preparazioni per riduzioni di PbO col metodo di Glaser avevano dato a G. R. Levi dei fotogrammi assai ricchi di linee e di incerta interpretazione tanto più che il dimorfismo di PbO rendeva ancora più complicata l'interpretazione di questi fotogrammi.

Ho preferito per le ragioni sopra riportate di usare come metodo di preparazione la decomposizione dell'ossalato, perchè questa via si presenta come una delle più adatte allo scopo: l'ossalato per riscaldamento in corrente di gas inerte si dovrebbe decomporre secondo l'equazione.

$$2\ PbC_2O_4 = Pb_2O + 3\ CO_2 + CO$$

Pelouze per ottenere questa decomposizione manteneva la temperatura a 300° e quanto più possibile costante. Tanatar prepara il sottossido in corrente di azoto, perchè in queste condizioni si evita il pericolo di fissare dell'anidride carbonica cosa che sempre avviene operando in corrente di questo gas. Mancano però in questo lavoro dettagli sufficienti sulle condizioni da mantenere e sopratutto sulla temperatura essendo detto soltanto che essa deve essere il più possibile bassa e costante. Nel lavoro di Tanatar si trova pure detto della grande facilità con la quale invece del sottossido nero vellutato si ottiene un prodotto grigio verde, che sarebbe la miscela di ossido e piombo. Denham dice che esperimentando col metodo di Tanatar avrebbe ottenuto il sottossido nelle condizioni migliori operando a bassa pressione (non superando 5 cm. di Hg.) e mantenendo la temperatura fra i 270°-275°; sotto questa depressione i prodotti della decomposizione sono incapaci di ridurre il sottossido. In queste condizioni i risultati delle analisi di Denham su molti prodotti ottenuti in preparazioni diverse diedero risultati assai concordanti tra loro e che ben conciliano colla percentuale di piombo calcolato per Pb_2O.

[1] J. prakt. Chem., **25**, 490 (1842). [2] Z. anal. Chem., **27**, 304 (1901). [3] Trans. Chem., Soc., **111**, 30 (1917). [4] Z. anal., Chem., **115**, 164 (1921). [5] Questa Gazzetta, **46**, I, 75 (1916).

Le preparazioni di Herschkowitsch sono eseguite nel vuoto fra 280° e 295° senza superare i 300° perchè al di sopra di questa temperatura si avrebbe la decomposizione del sottossido.

Anche nelle mie preparazioni ho constatato l'estrema importanza che la temperatura assume in questa reazione.

Cosi operando in bagno di paraffina a 310°, in corrente di CO_2, ottenni un prodotto nero vellutato che all'esame röntgenografico diede un magnifico fotogramma delle linee nette e marcate di cui dirò in seguito.

I bagni di leghe metalliche non si prestano in questa preparazione per i forti sbalzi che in essi fa la temperatura. Infatti con questi giunsi sempre ad un prodotto grigio verde scuro, che nel fotogramma rivela assai marcate le linee del metallo assieme ad altre probabilmente d'una delle due forme dell'ossido PbO e perciò completamente diverso dal precedente.

Appariva quindi assai probabile che il primo prodotto fosse il sottossido in questione. L'analisi di questo prodotto eseguita dosando il piombo come solfato dà però un contenuto in piombo inferiore a quello calcolato per Pb_2O.

In 100 parti:

Pb trovato 93,83.. calcolato per Pb_2O 96,40 per PbO 92,82.

Questo tenore più basso in piombo e quasi coincidente con quello di PbO è dovuto alla presenza di carbonato che si riconosce all'effervescenza che dà per trattamento con gli acidi e perciò non si può identificare col PbO pur dando valori analitici abbastanza vicini ad esso.

Questo preparato fotografato con tubo Coolidge ad anticatodo di rame diede il fotogramma della fig. 1. Confrontato coi fotogrammi delle due forme di PbO che erano a mia disposizione, essendo stati ottenuti per ricerche precedenti risulta subito che esso è completamente diverso.

Esso si identica in modo indubbio come un reticolo cubico a facce centrate notevolmente più grande di quello del piombo.

Accanto ad esso si ritrovano deboli alcune delle linee proprie del piombo, esse corrispondono alle più forti proprie di questo metallo. Tenendo presente che i metalli danno linee con grande facilità, e ciononostante tutte quelle del piombo sono deboli, dobbiamo dedurre che la quantità di questo metallo presente è più piccola di quella del carbonato, che pur essendo nel preparato come impurezza più ragguardevole agisce in modo praticamente nullo all'esame röntgenografico. L'ordinamento del fotogramma è dato dalla tabella 1 nella quale sono tenute separate le linee del piombo da quelle proprie del sottossido.

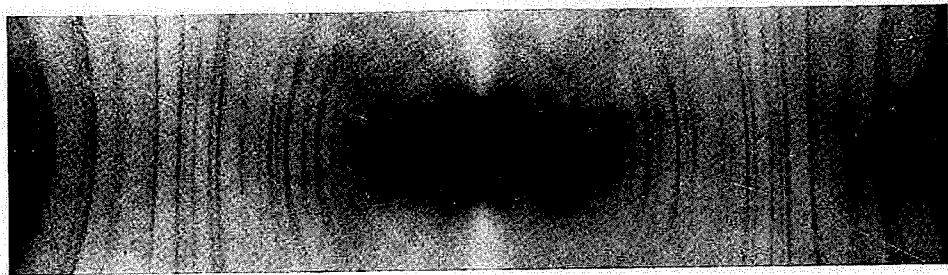



Fig. 1

TABELLA I.

N.	θ	sen $\frac{\theta}{2}$	d	Pb			Pb_2O		Intensità	
				$h_1\ h_2\ h_3$	a	Intens. osser.	$h_1\ h_2\ h_3$	a	osservata	calcolata
1	30,0	0,250	3,080	—	—	—	111	5,332	m	507
2	34,7	0,291	2,650	—	—	—	002	5,300	md	252
3	37,3	0,316	2,436	002	4,872	d	—	—	—	—
4	49,3	0,411	1,873	—	—	—	022	5,300	f	277
5	53,3	0,442	1,742	022	4,930	md	—	—	—	—
6	58,2	0 481	1,600	—	—	—	113	5,307	ff	330
7	61,0	0,502	1,533	—	—	—	222	5,310	md	91
8	63,0	0,518	1,485	113	4,930	md	—	—	—	—
9	71,6	0 580	1,328	—	—	—	400	5,312	d	60
10	78,5	0,629	1.223	—	—	—	133	5,333	ff	191
11	81,0	0,645	1,193	—	—	—	024	5,338	f	156
12	85,8	0,677	1,136	133	4,950	—	233	5,332	f	(6)
13	88,5	0,696	1,107	024	4 950	d	—	—	—	—
14	90,3	0,706	1,091	—	—	—	224	5,348	ff	174
15	97,0	0,746	1,032	—	—	—	115 / 333	5,366	ff	190
16	109,0	0,811	0,949	—	—	—	044	5,372	md	83
17	116,3	0,850	0,907	—	—	—	135	5,371	fff	331
18	119,0	0,860	0,894	—	—	—	006 / 244	5,367	mf	240
19	130,0	0,905	0 850	—	—	—	026	5,377	f	237
20	134,0	0,920	0,837	135	4,950	m	—	—	—	—
21	138,0	0,933	0,825	006 / 244	4,953	m	—	—	—	—

Le linee 3, 5, 8, 12, 13, 20 e 21 in un fotogramma di piombo puro presentano le seguenti rispettive intensità: f. mf. ff. f. f. ff. f.

Come si vede in questa tabella il reticolo cubico della nuovo sostanza ha per spigolo della cella elementare $a = 5,38$ Å. mentre quello del piombo è $a = 4\ 95$ Å.

Supponendo che il reticolo del sottossido di piombo corrisponda al tipo « cuprite » dovremmo ritrovare nella sua cella due molecole di Pb_2O. Con questa supposizione si calcola una densità:

$$d = \frac{2 \times 430,4 \times 1,66 \times 10^{-24}\ \text{gr.}}{(5,38 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3} = 9,16\,;$$

(6) L'intensità di questa linea calcolata per Pb_2O sarebbe debole però la ritroviamo forte per il sommarsi ad essa di una linea del piombo forte nel fotogramma del metallo).

mentre Tanatar dà il valore 8,35; lo scarto di questi valori è notevole occorre però osservare che la polvere di Pb_2O, è una sostanza che mal si presta ad una misura diretta della densità e che l'esame röntnenografico porta sempre a una densità limite superiore.

Tuttavia il valore calcolato per la densità è ancora inferiore a quello che i risultati dell'esame röntgenografico danno per il piombo e per l'ossido cioè 11,40 e 9,51. A questo fatto dava grande importanza Tanatar per escludere la possibilità che Pb_2O fosse una miscela in rapporti equimolecolari di piombo e di ossido PbO nel qual caso la densità avrebbe dovuto essere la media di quelle dei competenti,

L'accordo fra le intensità calcolate attribuendo al reticolo del sottossido la struttura tipo « cuprite » e quelle osservate è tale da confermare validamente questa ipotesi.

Persisteva solo il dubbio per l'inesatta percentuale di piombo data dall'analisi e per la grande difficoltà con cui si otteneva il prodotto nero vellutato che non dava le righe del piombo.

Le mie indagine erano a questo punto quando ebbi un lavoro di van Arkel [7] nel quale si smentiva l'esistenza del sottossido di piombo con l'esame röntgtenografico e si credeva dimostrare che il presunto sottossido fosse una miscela di piombo e di ossido tetragonale rosso [8].

Questi risultati di van Arkel contradditori coi miei mi indussero ad ulteriore esame della questione.

Osservazioni recenti vennero però a riconfermare i miei dati precedenti a favore dell'esistenza del sottossido. Infatti il prodotto che mi diede il fotogramma di cui ho esposto precedentemente il calcolo, lasciato in un tubo perfettamente chiuso andava cambiando di colore passando dal nero al giallo verde scuro per cui si vedeva che un'alterazione notevole andava compiendosi. A conferma di ciò lo stesso prodotto che mi era servito per il fotogramma riprodotto nella fig. 1, fu sottoposto all'esame röngtenografico dopo nove mesi circa dall'esame precedente. Il risultato fu sorprendente, il reticolo primitivo era scomparso, e il nuovo fotogramma mostrava solo qualche traccia di linee debolissime e difficilmente individuabili.

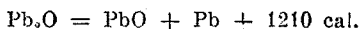
Questo dimostra indubbiamente che il reticolo tipo « cuprite » da me trovato nel sottossido di piombo era quello di una sostanza instabile.

Il non dare ora linee apprezzabili sta a significare che nella disgregazione del reticolo precedente, i granuli cristallini si erano talmente

[7] Rec. Trav. Chim. d. Pays Bas 44, 625 (1925). [8] Sulle due forme di PbO vedi *Kohlschutter* e *Scherrer*, Helv. Chim., Acta 7, 337 (1924). E sulla struttura del PbO forma rossa vedi, *Levi*. Nuovo Cimento, N. S. II (1924) e III, 114 (1926).

sminuzzati, che la nuova sostanza si comportava come quasi amorfa. La bassa temperatura alla quale questa formazione è avvenuta impedi la ricomposizione di un nuovo reticolo.

Il citato lavoro di Herschkowitsch porterebbe un dato in accordo con questa facile decomposizione di Pb_2O. Infatti secondo questo autore che corregge i precedenti dati di Tanatar questa trasformazione avviene con sviluppo di calore.

$$Pb_2O = PbO + Pb + 1210 \text{ cal.}$$

Questo fatto spiega assai bene la facilità con cui si scompone il sottossido anche a freddo.

In molte successive preparazioni eseguite a temperatura assai vicine a 300° sia in corrente di anidride carbonica che di azoto diedero sempre prodotti neri i quali avevano un contenuto in piombo alquanto più basso del teorico e fotografati non davano affatto linee.

Questo prodotto che si comporta in modo così singolare non si può pensare sia del piombo giacchè ben difficilmente un metallo non darebbe linee.

Tutti questi preparati che si comportano come apparentemente amorfi sarebbero quindi dei prodotti nei quali il reticolo cristallino non appare nettamente formato. Anche il prodotto di decomposizione dell'ossalato di cadmio al quale Tanatar assegna la composizione Cd_4O, fu da me ottenuto sotto forma di una polvere che appare cristallina, e che pur tuttavia all'esame röntgenografico non diede nessuna linea.

Da quanto ho sopra esposto risulta che l'esistenza di Pb_2O è confermata. La sua struttura cubica corrispondente ad un reticolo tipo « cuprite » si lascia svelare difficilmente ed appare assai labile. Questo risultato non è contradditorio con quello di Van Arkel, nel senso che è indubitato che i preparati esaminati da questo autore non erano sottossido di piombo. Questi risultati negativi non si possono evidentemente dare che sotto riserva, mentre il risultato positivo da me ottenuto dimostra che il preparato esaminato era un individuo chimico a sè.

L'esistenza di Pb_2O ci porta ad esaminare la questione dell'esistenza del piombo monovalente.

Ho cercato di preparare il cloruro di piombo monovalente, secondo il metodo dato da Denham e cioè facendo passare il cloruro d'etile sopra il sottossido riscaldato a 305°. Il lavoro è ancora in corso; i primi prodotti ottenuti diedero però il fotogramma di $PbCl_2$.

La questione dell'esistenza del piombo monovolante si può anche abbordare considerando la grandezza del diametro del piombo nel sot-

tossido. Infatti in un mio recente lavoro ([9]) ho dimostrato come i diametri di ioni dello stesso metallo diminuiscano col crescere della carica dell'ione stesso e differiscono quindi assai tra loro per grandezza. Per il piombo ho allora dato i valori:

$$\overset{++}{Pb} = 3,75 - 3,80 \text{ Å} \qquad \overset{++++}{Pb} = 3,10 \text{ Å}$$

Questi valori erano dedotti assumendo per il diametro dell'ossigeno ione il valore 1 30 Å dato da W. L. Bragg per l'ossigeno senza specificare se si trattasse di atomo o ione, non sembra però essere questo esatto ed è più plausibile assumere per l'ossigeno-ione il diametro 2,64 dato da Wasastjerna con che il diametro di Pb^{++} e Pb^{++++} risulterebbe rispettivamente di 2,64 e 1,68 Å.

Da questi valori ultimi si deduce che l'ione Pb^{+} se esistesse dovrebbe assai verosimilmente avere un diametro all'incirca intermedio fra 2,64 Å e quello di 3,48 Å del metallo.

Il diametro del piombo che si calcola dal reticolo del sottossido è invece 3,36 Å assai vicino a quello del piombo metallico 3,48 Å per per cui si dovrebbe ammettere che il piombo in questo reticolo si trovi allo stato metallico e non di ione monovalente.

Anche per altri ossidi della composizione Me_2O presentanti la struttura della « cuprite » si ritrova il metallo con un diametro che coincide, entro i limiti degli errori di determinazione, con quello dell'elemento allo stato metallico.

TABELLA II.

Diam. nel metallo		Diam. nell'ossido Me_2O	Diam. nei comp. monovalenti	Ione bivalente	Ione tetravalente
Cu	2,50 Å	2,40 Å	2,53 Å	—	—
Ag	2,87 »	2,84 »	2,26 »	—	—
Pb	3,48 »	3,36 »	—	2,64 Å	1,68 Å

È singolare rilevare come il rame nei composti rameosi cloruro, bromuro, ioduro presenti sempre il diametro dell'atomo neutro; su questa questione mi riservo di ritornare in un prossimo lavoro.

([9]) J. Chem. Soc. Trans., 113, 254 (1918). ([10]) Rend. Acc. Lincei, 3, 6ª, 275 (1926).

Riassumendo. — Si dimostra con l'esame röntgenografico l'esistenza del sottossido di piombo. Esso è molto labile e presenta una struttura monometrica tipo « cuprite » le dimensioni della sua cella di base contenente due molecole di Pb_2O sono $a = 5{,}38$ Å *vol.* = 155,72 Å^3. La densità corrispondente è 9,16.

Il diametro del piombo che si calcola dal predetto reticolo corrisponde a quello di un atomo di piombo non ionizzato.

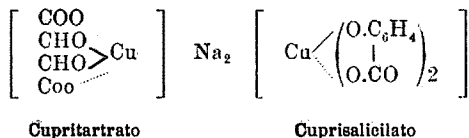
Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del Politecnico. Maggio 1926.

CANNERI G. — Citrati doppi del vanadio tetravalente.

È noto come il radicale bivalente VO sia capace di entrare in con binazione con residui organici appropriati per dare complessi interni nei quali il gruppo vanadilico occupa il posto dei metalli pesanti equivalenti. La definizione della loro complessità, è nata dall' ipotesi che l'atomo o il residuo metallico oltre che legato alla molecola organica per valenza principale sia unito per valenza secondaria ad altro gruppo contenuto nella stessa molecola.

Nel caso dei composti tra i metalli bivalenti e gli ossiacidi organici si ammette che la sostituzione dell' idrogeno si compia presso l'ossidrile alcoolico per valenza primaria mentre si esplica il legame secondario verso il residuo carbossilico di cui l'idrogeno viene sostituito dal catione. Tale è la costituzione che si attribuisce al cupritartrato di sodio preparato da Belluheimer e Seitz (1) e ai cuprisalicilati preparati da Piria (2) e ripresi in esame da Ley ed Erler (3).

$$\left[\begin{array}{l} COO \\ CHO \\ CHO \\ Coo \end{array}\!\!>Cu\right] Na_2 \qquad \left[Cu\!<\!\left(\begin{array}{c} O.C_6H_4 \\ | \\ O.CO \end{array}\right)_2 \right]$$

Cupritartrato **Cuprisalicilato**

(1) Ber., 33, 517 (1900). (2) Ann. Chim. Pharm., 93, 262 (1855). (3) Z. anorg. chem., 56, 404 (1908).

Ai vanadiltartrati e ai vanadilsalicilati, preparati da Barbieri ([4]) si attribuisce la stessa costituzione che è in accordo alle proprietà chimiche e fisiche dei composti.

Mi sembra perciò ragionevole ammettere che alla presenza di due gruppi ossidrilici vicini nella molecola organica debba attribuirsi se l'acido tartarico è capace di dare complessi interni coi metalli bivalenti o con radicali equivalenti.

Il Barbieri durante lo studio dei vanadilsalicilati, ha potuto constatare che gli acidi meta a para ossibenzoici non dànno luogo ai complessi interni del rame del palladio del vanadile.

Un fenomeno analogo è stato rilevato successivamente da Fernandes ([5]) nella preparazione di composti tra i fenoli e i naftoli e le anidridi molibdica e volframica. Dei fenoli reagiscono infatti solo la pirocatechina, il piragallolo e l'ossidrochinone, dei naftoli 1-2, il 2-3 ecc.

La possibilità di esplicare forze di coordinazione sarebbe legata alla reciproca posizione dei gruppi a tal uopo destinati nella molecola. Negli ossiacidi aromatici è da attribuirsi alla posizione vicinale del gruppo carbossilico ed ossidrilico, la formazione di complessi interni.

L'acido citrico non contenendo due gruppi ossidrilici nella molecola non è paragonabile, a qusto riguardo, all'acido tartarico se la sola funzione alcoolica è quella che presiede alla formazione di c omplessi interni del tipo in esame.

Le stesso acido organico contiene però nella molecola il gruppo carbossilico e quello ossidrilico legati allo stesso atomo di carbonio e perciò tra loro estremamente vicini.

Questa considerazione porta al confronto delle proprietà degli ossiacidi grassi del tipo dell'acido citrico con quello degli ortossiacidi aromatici. In altri termini pone il problema se la condizione necessaria alla formazione di complessl interni cogli ossiacidi aromatici sia sufficiente nel caso di ossiacidi grassi aventi il gruppo ossidrilico legato allo stesso atomo di carbonio cui è attaccato il carbossile.

In base a queste considerazioni ho voluto cimentare l'acido citrico con il radicale vanadilico per studiare la eventuale formazione dei relativi complessi interni.

Nella letteratura non si rileva alcun cenno sopra la reazione tra acido citrico e l' idrato di biossido di vanadio.

Nota è invece la reazione tra i sali dell'acido vanadico e acido citrico che conduce alla formazione dei citrovanadati, di color giallo pa-

([4]) Rend. accad. Lincei, 23, II, 47 e 408 (1914). ([5]) Questa Gazzetta, **55**, 424 (1925).

glierino, preparati da Barbieri ([6]). Berzelius ([7]) aveva, per altro, notato che in presenza di un eccesso di acido organico la soluzione diventa rapidamente verde e poi azzurra per formazione di sale di vanadile.

Io ho potuto confermare l'osservazione dell'Autore e sono pervenuto ad ottenere bei cristalli turchini della soluzione così preparata lasciata per lungo tempo a sè.

Perseguendo lo scopo che ha condotto alla presente ricerca, ho fetto agire l'acido citrico sopra i sali di vanadile preparati a parte con i metodi usuali. Dopo avere aggiunto l'acido citrico al sale di vanadio neutralizzando la soluzione con ammoniaca, il liquido permane colorato in azzurro intenso. L'ulteriore aggiunta di ammoniaca provoca la formazione di un precipitato che si ridiscioglie in parte colorando la soluzione in bruno. Nella soluzione diluita l'ammoniaca provoca il viraggio del colore dell'azzurro in bruno. I carbonati alcalini non provocano nessuna variazione di colore nella soluzione. Gli idrati alcalini si comportano come l'ammoniaca. Concentrando il liquido nero reso fortemente alcalino si separano gli ipovanadati bruni.

Questo comportamento delle soluzioni azzurre contenenti sali di vanadile e acido citrico di fronte agli alcali differisce nettamente da quelle delle soluzioni contenenti acido tartarico le quali, come ha rilevato Barbieri (loc. cit.), dànno con ammoniaca e coi carbonati alcalini una soluzione violetto porpora che è dovuta alla comparsa degli ioni complessi corrispondenti ai vanadiltartrati violetti.

Se si lasciano evaporare le soluzioni citriche di sali di vanadile rese neutre con NH_3 o coi carbonati alcalini il colore azzurro intenso rimane inalterato ([8]) e cristallizzano i citrati doppi in bellissimi cristalli turchini.

Gli stessi cristalli turchini si ottengono dalle soluzioni azzurre acide per acido citrico.

Inutile aggiungere che agli stessi risultati si perviene sia sciogliendo l'idrato di biossido di vanadio nell'acido citrico e neutralizzando con alcali, sia partendo dai vanadati in presenza di un eccesso di acido citrico.

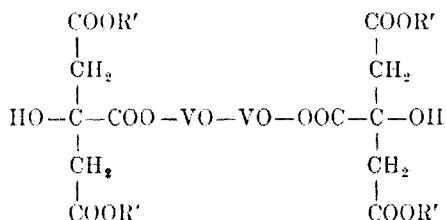
Questi sali sono molto solubili in acqua alla quale impartiscono il loro stesso colore. Le loro soluzioni rimangono inalterate all'azione degli acidi mentre cogli alcali diventano brune. Dànno inoltre tutte le reazioni caratteristiche dei sali comuni di vanadile. Ciò porta ad esclu-

([6]) Rend. Acc. Lincei, 24, 724 (1915). ([7]) *J. J. Berzelius*, Traité de Chimie, II, 219 (1839). ([8]) L'acido citrico ritardae normemente l'ossidazione del vanadio che avviene invece rapidamente nelle soluzioni acquose dei sali comuni di vanadile.

dere una costituzione simile ai vanadiltartrati nei quali la comparsa di forze di coordinazione è messa in evidenza dalla reazione cromatica.

Il radicale vanadilico è legato nei citrati solo per legame primario al carbossile, mentre l'ossidrile alcoolico del radicale acido non esplica da solo quel potere coordinativo che sembra essere una caratteristica peculiare di due gruppi in posizione vicinale.

La formula che si attribuisce ai doppi citrati di vanadile in base ai risultati analitici più avanti riportati, è la seguente:

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & COOR' & & & & COOR' & \\
 & | & & & & | & \\
 & CH_2 & & & & CH_2 & \\
 & | & & & & | & \\
HO- & C & -COO-VO-VO-OOC- & & & C & -OH \\
 & | & & & & | & \\
 & CH_2 & & & & CH_2 & \\
 & | & & & & | & \\
 & COOR' & & & & COOR' &
\end{array}
$$

dove R è un elemento alcalino qualsiasi.

Concludendo si può escludere la formazione di complessi interni tra il radicale vanadilico e l'acido citrico che a questo riguardo si comporta in maniera del tutto diversa dall'acido tartarico.

Questa diversità di comportamento sembra doversi attribuire alla differenza sostanziale tra i due acidi organici contenenti l'uno due, l'altro uno solo ossirile nella molecola. Che alla formazione di complessi interni tra gli acidi organici grassi e i radicali bivalenti presiedono ie valenze di coordinazione doi due gruppi ossidrilici vicinali.

Che la presenza di un ossidrile legato col gruppo carbossilico allo stesso atomo di carbonio non è, negli stessi acidi, condizione sufficiente per dar luogo a complessi interni.

PARTE SPERIMENTALE.

Citrato doppio di vanadile e ammonio: $(C_6O_7H_5)_2\ (VO)_2\ (NH_4)_4$.

Gr. 20 di metavanadato ammonico sono sciolti in acqua ed il liquido acido per acido cloridrico saturato con anidride solforosa fino ad ottenere il liquido limpido azzurro.

Dopo avere scacciata l'anidride solforosa per ebollizione viene aggiunto tanto cloruro di bario da precipitare quasi completamente l'a-

cido solforico presente. Dopo filtrazione si svapora il liquido a piccolo volume onde scacciare la massima parte dell'acido cloridrico libero. Per raffreddamento cristallizza l'eccesso di cloruro ammonico che viene spremuto alla pompa.

Al liquido residuo si aggiungono gr. 15 di acido citrico sciolto in acqua e infine si neutralizza la soluzione con ammoniaca, A questo punto si può lasciare la soluzione cristallizzare spontaneamente sia all'aria che in essiccatore. Per risparmio di tempo si mescola il liquido con poco alcool in imbuto separatore. Si ottengono due strati liquidi di cui il più pesante, sciropposo, intensamente colorato in azzuro, liberato dall'alcool, lascia dopo poco tempo, deporre il citrato doppio in grossi cristalli turchini. Il sale ammonico che è più azzurro degli altri sali alcalini non contiene acqua di cristallizzazione.

L'analisi fu eseguita dosando il vanadio per calcinazione diretta del sale come pentossido di vanadio. Gli altri costituenti su campioni separati coi metodi usuali.

		C	V	NH_3
	trov. %:	24,1 ;	17,32 ;	11,51,
per $(C_6O_7H_5)_2\ (VO)_2\ (NH_4)_4$	calc. :	24,66 ;	17,47 ;	11,64.

Citrato di vanadile e potassio: $(C_6O_7H_5)_2\ (VO)_2\ K_4.6H_2O$.

Gr. 25 di metavanadato potassico sono trasformati in cloruro di vanadile col metodo indicato prima. Si aggiungono poi gr. 18 di acido citrico e si neutralizza infine con soluzione acquosa di carbonato potassico.

Dopo aggiunta di alcool il liquido alcoolico turchino svaporato e ripreso con poca acqua, lascia deporre grossi cristalli turchini leggermente più chiari di quelli del sale d'ammonio. Ciò si spiega col notevole contenuto di acqua di cristallizzazione del sale potassico in confronto a quello di ammonio.

In questo sale come nel seguente il vanadio fu dosato come pentossido di vanadio dopo aver distrutta la sostanza organica per calcinazione e successiva precipitazione del vanadato mercuroso.

		C	V	K	H_2
	trov. %:	18,3 ;	13,22 ;	19,86 ;	14,1 .
per $(C_6O_7H_5)_2\ (VO)_2\ K_4.6H_2O$	calc. :	18,56 ;	13,14 ;	20,1 ;	13,02.

Citrato di vanadile e sodio : $(C_6O_7H_5)_2$ $(VO)_2$ $(Na_4.12H_2O$.

Cristallizza in belle losanghe azzurre di colore più chiaro dei precedenti in relazione alla maggiore quantità di acqua di cristallizzazione contenuta.

Si prepara in condizioni identiche ai sali precedenti e come questi può essere ricristallizzato dall'acqua.

	trov. °/o :	C 17,36 ;	V	12,39 ;
		Na 11,31 ;	H_2O	25,9 .
per $(C_6O_7H_5)_2$ $(VO)_2$ $Na_4.12H_2O$ calc.	:	17,53 ;		12,44 ;
		11,22 ;		26,34.

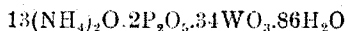
Firenze. — Laboratorio di Chimica Inorganica e Chimica-Fisica della R. Università. Maggio 1926.

CANNERI G. — I wolframovanadofosfati (eterotrifosfati). Nota III.

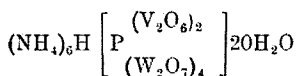
In una nota precedente (1) ho reso conto di una ricerca sistematica sopra gli etereotriarseniati composti quasi completamente sconosciuti. La teoria di coordinazione del Werner estesa successivamente da Miolati e Rosenheim agli eteropoliacidi dà una interpretazione assai soddisfacente della loro costituzione e permette di prevedere che ad essi debbano essere così strettamente analoghi gli etero-trifosfati da essere con essi addirittura isomorfi.

I wolframovanadofosfati sono conosciuti attraverso il lavoro di Rogers (2) che descrive alcuni composti di colore rosso arancio ottenuti mescolando a caso soluzioni acide di volframati, vanadati e arseniati. L'Autore assegna a tali individui, ritenuti composti definiti, delle formule brute, oltremodo complicate, nelle quali i diversi costituenti non sono sempre rappresentati da numeri razionali e semplici.

Rosenheim nel capitolo « eteropoliacidi » per il IV volume dell'Handbuch der Anorganische chemie di Abegg. e Auerbach cita, a titolo di esempio, il composto :

$$13(NH_4)_2O.2P_2O_5.34WO_3.86H_2O$$

(1) Questa Gazz., 45, 883 (1925). (2) Journ. Amer. chem. Soc., 25, 298 (1903).

alla composizione del quale si avvicina il seguente schema costitutivo proposto dallo stesso Rosenheim:

$$(NH_4)_6H\left[P\begin{matrix}(V_2O_6)_2\\(W_2O_7)_4\end{matrix}\right]20H_2O$$

E' inutile aggiungere che l'Autore ritiene che questi composti siano troppo poco studiati per trarre delle conclusioni sulla loro natura ed assegnar loro delle formole di costituzione. Seguendo il metodo di indagine che mi ha servito nello studio dei wolframovanadoarseniati ho ripreso in esame i composti analoghi del fosforo, con lo scopo di stabilire fino a qual punto si spinga l'analogia tra le due serie e trarre dallo studio comparativo quelle possibili conclusioni che permettano di considerare da un punto di vista più generale i composti a tre o più radicali acidi differenti.

La analogia tra i wolframovanadoarseniati e i composti corrispondenti del fosforo non potrebbe essere invero più stretta. La composizione dei fosfosali varia al variare della acidità e della concentrazione dei costituenti nelle soluzioni da cui si separano. Si può rilevare una netta relazione tra la composizione del sale e quella della soluzione da cui si separa.

Tutti i caratteri fisici e chimici dei fosfosali sono pressochè identici a quelli degli arseniosali. Il colore che può assumere tutti i toni intermedi, varia dal rosso arancio, nei prodotti separantisi dalle soluzioni ricche di walframato, fino al rosso cupo nei cristalli più ricchi di vanadio che appaiono di color bruno piceo. Cristallizzano in bellissimi cristalli molto sviluppati pseudomonometrici appartenenti al sistema tetragonale ([3]). Anche la solubilità non differisce molto da quella degli arseniati in modo che dai caratteri fisici non è possibile distinguere quelti contenenti fosforo da quelli contenenti arsenico.

Gli individui cristallini appartenenti alla serie dei fosfosali danno cristalli misti con quelli appartenenti alla serie degli arsenosali.

Anche dal punto di vista chimico il comportamento degli eterotrifosfati è strettamente analogo a quello dei sali corrispondenti dell'acido arsenico.

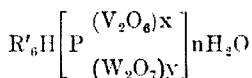
Le loro soluzioni reagiscono acide secondo la natura acida comune a questi composti. Il contenuto del fosforo, sempre molto basso, oscilla

([3]) Lo studio cristallografico dei wolframovanadofosfati e dei wolframovanadoarseniati verrà pubblicato in una prossima nota.

nei diversi individui separantisi da soluzioni diversamente concentrate di acido fosforico entro limiti ristrettissimi. Ciò che porta ad ammettere che l'atomo del fosforo costituisca il nucleo centrale di un eteropolianione, al quale sono legati i radicali anionogeni ossigenati. Come gli eterotriarseniati corrispondenti presentano una relativa complessità molecolare che si rivela attraverso la loro stabilità di fronte ai reattivi e alla individualità che essi mantengono anche di fronte ai tentativi di frazionamento.

Ciò però non esclude che le loro soluzioni siano la sede di equilibri mobili tra gli joni provrnienti da una parziale dissociazione che risente l'influenza di numerosi fattori tra i quali l'acidità e la temperatura. I risultati analitici che si ottengono dall'accurato esame di numerosi prodotti cristallini appartenenti a questa serie non sono tali da far ritenere che a ciascun individuo spetti una specie chimica definita poichè, per quanto si cerchi di mantenere fisse le condizioni di riproducibilità, è solo per un caso fortuito se ci riesce ad ottenere da due soluzioni preparate nello stesso modo due prodotti cristallini che nella analisi forniscano risultati praticamente identici.

Tralascio di ripetere qui le considerazioni, per le quali rimando alla nota precedente, che giustificano l'ipotesi, della costituzione degli eterotrifosfati modiante lo schema:

$$R'_6H\left[P\begin{matrix}(V_2O_6)x\\ \\(W_2O_7)y\end{matrix}\right]nH_2O$$

perfettamente analogo a quello che vuole interpretare la costituzione degli eterotriarseniati analoghi dove l'As occupa il posto del fosforo. R' monovalente rappresenta un elemento alcalina che può essere sostituito con gli elementi alcalino terrosi.

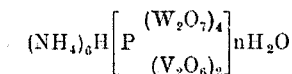
I coeficenti x ed y sono variabili e vicendevolmente sostituibili; la cui somma non può in nessun caso essere superiore o inferiore a 6.

Gli eterotrifosfati possono anche essi distinguersi come appartenenti a tre serie limiti fondamentali in stretto rapporto di costituzione. La differenza tra queste differenti serie è dovuta alla sostituzione scambievole dei radicali ossigenati legati all'atomo centrale.

Queste serie limiti sono appunto quelle che si originano quando, pure rimanendo inalterato l'edificio molecolare che imprime al reticolo cristallino quella particolare fisionomia che si manifesta nell' abito cristallino identico, possono i coeficenti x e y assumere entro certi limiti valori differenti.

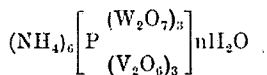
Ciò avviene al variare delle concentrazioni dei costituenti, dell'acidità e della temperatura, al modificarsi cioè dello stato di equilibrio nelle soluzioni.

Come per i composti corrispondenti dell'arsenico i cristallini colorati in rosso arancio fino a rosso congo sarebbero riferibili alla serie limite:

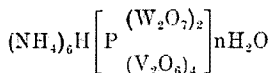
$$(NH_4)_6H\left[P \begin{matrix}(W_2O_7)_4 \\ (V_2O_6)_2\end{matrix}\right]nH_2O$$

Essi si originano dalle soluzioni relativamente ricche di wolframato e povere di vanadato.

Il tono del colore che passa in modo continuo dal rosso arancio fino al rosso bruno è in relazione al rapporto di contenuto tra vanadio e wolframio. L'intensità del colore è direttamente proporzionale al contenuto in acido vanadico.

I cristalli compresi tra la colorazione rosso rubino e il rosso vinaccia possono ravvicinarsi alla serie limite:

$$(NH_4)_6\left[P \begin{matrix}(W_2O_7)_3 \\ (V_2O_6)_3\end{matrix}\right]nH_2O$$

nella quale i due acidi vanadico e wolframico sono contenuti nello stesso rapporto.

La solubilità dei woltramovanadofosfati in analogia a quanto si verifica negli arseniati corrispondenti è tanto maggiore quanto più elevato è il contenuto relativo in acido vanadico. In modo che da una stessa soluzione si possono ottenere successivamente diversi prodotti di differente composizione. Avviene però in tutti i casi che il primo è sempre più ricco rispetto all'acido wolframico mentre quelli che si separano succesivamente vanno arricchendosi di acido vanadico. Alcune delle soluzioni dalle quali si separano per prima cristallizzazione i cristalli di color rosso rubino, concentrato ulteriormente, lasciano deporre cristalli dello stesso aspetto ma più intensemente colorati in rosso tanto che appaiono bruni alla luce riflessa. Tali cristalli bruni si formano poi particolatmente nelle soluzioni più ricche di acido vanadico. I termini estremi più intensamente colorati presentano un color bruno piceo. La loro polvere è rosso-vinaccia. Questi cristalli sono riferibili alla serie limite:

$$(NH_4)_6H\left[P \begin{matrix}(W_2O_7)_2 \\ (V_2O_6)_4\end{matrix}\right]nH_2O$$

Tra le composizioni corrispondenti alle tre serie limiti fondamentali (non è però esclusa l'esistenza dei termini esiremi in cui i rapporti tra i due radicali ossigenati bivalenti sia reciprocamente I: 5), si ottengono tutti i termini intermedi di una serie continua. Ciò porta ad ammettere, in accordo con quanto risulta dall'esame cristallografico, di cui renderò conto a parte, che i capostipiti di queste serie limiti siano miscibili tra di loro in tutte le proporzioni per dar luogo ad una continua serie di cristalli misti.

E per questa considerazione che non è ragionevole, secondo me, volere assegnare a ciascun individuo cristallino appartenente a questa classe di composti una formula che dedotta dai dati analitici porta a risultati apparentemente illogici quasi in contrasto con le leggi delle stechiometria. Io preferisco considerare tali individui cristallini quali termini di una serie continua di cristalli misti tra i capostipiti della serie limiti pincipali.

PARTE SPERIMENTALE

Il metodo di preparazione dei composti che formano l'oggetto di questa nota è il medesimo che mi ha servito per gli eterotriarseniati per il dettaglio del quale rimando alla precedente nota.

Anche nel caso presente ho eseguito tre serie di preparazione in ciascuna delle quali viene mantenuta costante la concentrazione dell'acido fosforico e del vanadato mentre in ciascuna cristallizzazione appartenente alle differenti serie viene fatta variare progressivamente la concentrazione del walframato. Ho voluto che i rapporti molecolari tra i diversi costituenti fossero corrispondenti a quelli adoperati nella preparazione degli arseniati per favorire lo studio comparativo delle due serie In questo stà la ragione della perfetta analogia dei risultati ottenuti nelle due ricerche.

Nella nota precedente, cui mi sono più volte riferito, ebbi occasione di porre in rilievo le difficoltà analitiche che si presentano nello studio di sostanze così complesse. Tali difficoltà diventano anche maggiori di quelle che si riscontrano per l'analisi di eterotriarseniati nei fosfati corrispondenti. La condizione indispensabile per il buon esito della separazione V - W, è la eliminazione preventiva dell'Arsenico o del fosforo. In presenza di tracce di quest'ultimi la separazione del wolframio dal vanadio per azione degli acidi è praticamente impossibile.

Non sono affatto d'accordo con Rogers (loc. cit.) che ritiene di poter eseguire detta separazione senza avere allontanato il metalloide. Nel

caso degli eterotriarseniati ho indicato un metodo molto semplice che permette di eliminare completamente l'arsenico. L'eliminazione del fosforo nei fosfosali non può compiersi con quello stesso metodo. Si può tuttavia realizzare in modo praticamente completo precipitandolo dalla soluzione diluita dell'eterotrisale ricca di sali ammoniacali, come fosfato ammonico magnesiaco.

Il precipitato non è puro alla prima precipitazione deve perciò essere ridisciolto di nuovo per liberarlo da traccie di vanadio che passano nel filtrato da riunirsi al primo.

Si presenta dopo ciò la grave difficoltà di scacciare una massa enorme di sali ammoniacali che implica un enorme spreco di tempo quando sia possibile trarre a buon fine l'operazione. Inutile dire che è impossibile operare la separazione V—W in presenza di un eccesso di sali ammoniacali.

Lo ho risolto il problema precipitando dalla soluzione contenuta il vanadato ed il wolframato la somma dei sali mercurosi impiegando nella soluzione debolmente alcalina un eccesso di nitrato mercuroso. Dopo avere eliminato il mercurio per calcinazione del precipato eseguivo sul residuo la separazione del vanadio col metodo già descritto nella nota precedente.

Serie Prima : P_2O_5 $^1/_4$ mol. ; NH_4VO $^1/_6$ mol.

Prima preparazione. — Grammi 4,8 di metavanadato ammonico furono sciolti all'ebollizione in 200 cc. di acqua. Al liquido bollente vennero aggiunti a piccole porzioni grammi 40 di volframato d'ammonio normale. Tale quantità di wolframato stenta a sciogliersi nella soluzione del vanadato. Si perviene ad una soluzione limpida aggiungendo contemporaneamente al walframato la soluzione dell'acido fosforico anche questa a piccole porzioni. L'anidride fosforica adoperata in questa preparazione era gr. 14. Dopo prolungata ebollizione il liquido era riportato a 200 cc. e lasciato evaporare alla temperatura di 18°.

Si ottennero grossi cristalli molto sviluppati di colore rosso che all'aria sfioriscono rapidamente.

La loro composizione corrisponde ai seguenti dati analitici :

NH_3 3,42 ; WO_3 64,22 ; V_2O_5 12,09 ; P 1,16 ; H_2O 14,92

Seconda preparazione. — Eseguita adoperando grammi 32 di wolframato, le altre condizioni rimanendo le stesse della preparazione precedente. Grossi cristalli rossi simili ai precedenti.

Composizione:

NH_3 3,48; WO_3 63,91; V_2O_5 12,2; P 1,14; H_2O 15,2.

Terza preparazione. — Per le stesse quantità di vanadato e di acido arsenico furono adoperati grammi 24 di wolframato. In questa preparazione come nelle successive, a fianco dei cristalli rossi si va separando dalla soluzione della polvese di color giallo-verde che è dovuta alla formazione dal vanadiofosfato. Resta però abbastanza facile separare meccanicamente la polvere dal prodotto cristallino rosso che può essere ridisciolto nell'acqua madre e cristallizzato di nuovo. Si separano anche in questo caso cristalli rossi di aspetto ed abito cristallioo perfettamente simili ai precedenti ma di tono di colore leggermente più acceso.

La loro composizione è:

NH_3 3,61; WO_3 61,51; V_2O_5 14,2; P 1,15; H_2O 15,6

Quarta preparazione. — Ferme restando tutte le altre condizioni furono adoperati in questo caso gr. 16 di wolframato.

Si ottennero i soliti cristalli rossi il cui tono di colore paragonato a quello dei cristalli separatisi nelle due prime preparazioni di questa serie, appare ancora più acceso e vicino al rosso rubino. L'analisi dà i seguenti risultati:

N_3H 3,65; WO_3 59,25; V_2O_5 16,91; P 1,14; H_2O 15,42

Serie Seconda: P_2O_5 $^1/_4$ mol.; NH_4VO_3 $^1/_3$ mol.

Prima preparazione. — Seguendo il metodo adoperato nelle preparazioni precedenti furono adoperati gr. 9 di P_2O_5, gr. 9,75 di NH_4VO_3 e gr. 40 di $(NH_4)_2WO_4$.

Si separano per evaporazione della soluzione i soliti cristalli ben sviluppati di colore rosso rubino della composizione che segue:

NH_3 3,72; WO_3 54,63; V_2O_5 19,26; P 1,16; H_2O 15,8

Seconda preparazione. — Per le stesse quantità di acido fosforico e di metavanadato furono adoperati gr. 32 di wolframato. Cristalli rosso rubino in tutto simili a quelli della preparazione precedente.

Composizione:

NH_3 3,68; WO_3 14,92; V_2O_5 19,51; P 1,19; H_2O 16,2

Terza preparazione. — Contenente gr. 24 di wolframato, gr. 9 di P_2O_5 e gr. 9,75 di $(NH_4)_2WO_4$.
Cristalli rosso rubino:

NH_3 3,61; WO_3 53,84; V_2O_5 20,12; P 1,21; H_2O 16,4.

Quarta preparazione. — Ottenuta sciogliendo gr. 16 di walframato per quantità uguali alle precedenti di vanadato e acido fosforico.
Cristalli rosso sangue di abito cristallino simile ai precedenti:

NH_3 3,90; WO_3 52,24; V_2O_5 22,02; P 1,22; H_2O 19,3.

Serie Terza: P_2O_5 $^1/_4$ mol,, NH_4VO_3 $^1/_2$ mol.

Prima preparazione. — Grammi 14,5 di NH_4VO_3 furono sciolti in 200 cc. di acqua. Al liquido bollente furono aggiunti gr. 40 di $(NH_4)_2$ WO_4 e gr. 8,9 di P_2O_5. Dopo prolungata ebollizione riportata la soluzione al volume primitivo e lasciata evaporare a 18° si ottennero i soliti cristalli pseudomonometrici colorati in rosso vinaccia.

NH_3 4,16; WO_3 49,5; V_2O_5 24,82; P 1,26; H_2O 18,12

Seconda preparazione. — Grammi 14,5 NH_4VO_3; gr. 9 P_2O_5; gr. 32 di $(NH_4)_2WO_4$ — Cristalli rosso vinaccia leggermente più scuri dei preeedenti:

NH_3 4,02; WO_3 47,21; V_2O_5 26,14; P 1,31; H_2O 17,86

Terza preparazione. — Gr. 14,5 NH_4VO_3, gr. 8,9 P_2 O_5 gr. 24 di $(NH_4)_2$ WO_4 — Cristalli rosso-bruni.

NH_3 4,22; WO_3 46,5; V_2O_5 26,96; P 1,35; H_2O 17,91

Quarta preparazione. — Gr. 14,5 NH_4VO_3, gr. 8,9 P_2O_5, gr. 16 di $(NH_4)_2$ WO_4 — Cristalli bruni.

NH_3 4,31; WO_3 44,8; V_2O_5 28,16; P 1,33; H_2O 18,26

Quinta preparazione. — Gr. 14,5 NH_4VO_3; gr. 8,9 V_2O_5; gr. 8 di $(NH_4)_2\ WO_4$ — Cristalli nero piceo per riflessioni.

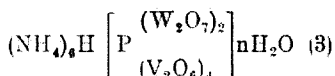
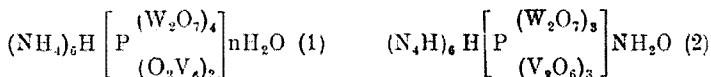
La loro polvere è rosso-bruna.

NH_3 4,42; WO_3 42,1; V_2O_5 31,11; P 1,36; H_2O 18,4

CONCLUSIONI.

I wolframiovanadofosfati costituiscono una continua serie di cristalli misti. La miscibilità allo stato solido deve però in ogni caso aver luogo tra specie chimiche definite dotate di analoga costituzione molecolare. Queste specie chimiche costituiscono i capostipiti fondamentali di questa serie rappresentabili mediante gli schemi:

$$(NH_4)_5H\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_4\\(O_2V_6)_2\end{matrix}\right]nH_2O\ (1)\qquad (N_4H)_6\,H\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_3\\(V_2O_6)_3\end{matrix}\right]NH_2O\ (2)$$

$$(NH_4)_6H\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_2\\(V_2O_6)_4\end{matrix}\right]nH_2O\ (3)$$

n = 25.

I cristalli rossi separantisi dalle soluzioni più ricche di acido wolframico possono riferirsi al primo di questi schemi.

La composizione dei cristalli rossi ottenuti nella prima preparazione della prima serie si avvicina infatti a quella che si calcola per la schema (1).

trov. %:	3,42;	64,22;	12,09;	1,16;	14,92.
calc.	: NH_3 3,51;	WO_3 63,9;	V_2O_5 12,24;	P 1,07;	H_2O 15,5.

I cristalli rosso rubino fino a rosso vinaccia che prendono origine dalle soluzioni arricchite di acido vanadico sono derivanti dal capostipite rappresentabile con lo scema (2) la cui composizione si identifica con quella dei cristalli ottenuti nella terza preparazione della seconda serie.

trov. %:	3,61;	53,94;	20,12;	1,21;	16,4
calc.	: NH_3 3,89;	WO_3 53,05;	V_2O_5 20,81;	P 1,18;	H_2O 17,15

Infine i cristalli di colore rosso bruno fino al nero piceo, che si formano dalle soluzioni sempre più ricche di vanadio tendono verso la composizione corrispondente allo schema (3).

Molto vicina a quella che si calcola è infatti la composizione dei

cristalli neri che si ottengono dalla quinta preparazione della terza serie:

trov. %:	4,42;	42,1;	31,11;	1,36;	18,4
calc.	: NH_3 4,55;	WO_3 41,4;	V_2O_5 32,47;	P 1,38;	H_2O 20,07

L'analogia tra gli eterotrifosfati e i corrispondenti arseniati è perfetta. Tale analogia è la ragione dell'isomorfismo completo che ha luogo tra le due serie che si rileva sia dai cristalli misti che ne risultano sia dalle misure cristallografiche.

Ma sopra l'isoformismo tra le diverse serie degli eteropolisali costituiti da tre radicali acidi differenti ritornerò in una prossima nota.

Firenze. — Lab. di Chim. Inorg. e Chim. fisica della R. Università. Maggio 1926.

NATTA G. — Applicazione dei raggi X alla chimica analitica. - I. Analisi della molibdenite di Zovon.

Tra le molteplici possibili applicazioni chimiche dei metodi di indagine coi raggi X, vi sono quelle alla risoluzione di problemi di chimica analitica, per es., mediante la identificazione di individui cristallini, che non si prestano ad altri metodi di analisi. Riferisco qui su di un caso di analisi chimica mineralogica che non aveva potuto essere risolto con sicurezza per altra via.

Nella trachite di Zovon (Colli Euganei) si ritrovano talvolta nelle geodi ricche di tridimite, pirite, ecc., delle laminette esilissime di color grigio-ferro, ritenute dall'aspetto molibdenite; ma a causa della loro estrema sottigliezza, non solo non era stato possibile determinare con saggi analitici la loro composizione chimica, ma neppure svelarvi qualitativamente in modo sicuro la presenza di molibdeno. D'altro lato, essendo tali lamine molto deformate, a contorni irregolari ed opache all'esame ottico microscopico, non era stato neppure possibile identificarle con sicurezza con i soliti mezzi della cristallografia.

Il prof. G. R. Levi, ebbe l'estate scorsa, dei campioni di molibdenite di Zovon dal prof. Angelo Bianchi della R. Università di Padova, il quale volle sacrificare per le nostre indagini alcuni dei suoi migliori esemplari, perciò tributiamo al prof. Bianchi un particolare ringraziamento.

Tra i saggi chimici, l'unico che permise con quasi sicurezza al prof. Levi di riconoscere il molibdeno in queste laminette, che pesano

in media qualche centesimo di milligrammo, fu quello non pubblicato ed eseguito parecchi anni or sono col pentacloruro di fosforo. E' noto infatti che scaldando moderatamente un composto di molibdeno con un granello di pentacloruro di fosforo si produce del cloruro e dell'ossicloruro di molibdeno che si condensano in un anello bruno, che all'aria umida diventa intensamente azzurro per la formazione di cloruro idrato (1). Tale saggio è assai sensibile e tuttavia non si mostrò molto evidente in questo caso.

Si presenta quindi interessante il dimostrare che oggi abbiamo dei metodi chimico-fisici, che sono estremamente sensibili per un esame analitico, pur avendo il vantaggio di non alterare la sostanza esaminata. Decisi pertanto di tentare di ricorrere ai metodi dell'analisi röntgenografica della strutura cristallina.

La forma cristallina della molibdenite era, sino a pochi anni fa, solo approssimativamente nota; si riteneva che cristallizzasse nel sistema esagonale con un rapporto assiale $a : c = 1 : 1.9077$ (2).

Essa è stata recentemante esaminata coi raggi X da Dickinson e Pauling (3), col metodo di Laue e di Debye, e da O. Hassel (4), con il metodo del cristallo rotante e delle polveri, i quali hanno stabilito d'accordo una struttura esagonale, con una cella elementare di lato $a = 3,14$ ed altezza $c = 12,30$, definita dalle seguenti coordinate degli atomi:

$$\text{Mo}: (0, 0, 0); (1/3, 2/3, 1/2).$$
$$\text{S}: (0, 0, u); (0, 0, -u); (1/3, 2/3, 1/2\ u); (1/3, 2/3, 1/2-u).$$

Il rapporto ossiale così determinato $= 3,90$ è il doppio di quella dato dai cristallografi.

Dato il genere di materiale in esame, io ero nell' impossibilità di usare il metodo delle polveri, perchè non potevo disporre di quantità di minerale sufficienti a riempire, polverizzate, uu cilindretto cavo di un millimetro di diametro e di qualche millimetro di lunghezza, come tale metodo richiede. Mi rivolsi perciò ai metodi di Laue e del cristallo rotante, maggiormente sensibili. Basti ricordare che con il metodo di Laue riuscimmo già a determinare con esattezza la struttura di cristalli di ossido di piombo rosso di peso inferiore al ventesimo di mgr. (5).

(1) *R. Fresenius*, Traité d'analyses chim. qualit. II édition française, 315. (2) *P. Groth*, Chemische Krystallographie, I, 157. (3) *R G. Dickinson* e *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc., 45, 22 (1923). (4) *O. Hassel*, Zeitschr. für Kryst, 1/2, 92 (1925). (5) *G. R. Levi* e *G. Natta*, Nuovo Cimento, III, 3, 114 (1926).

Però questo metodo richiede un cristallo unico non deformato. Le esili laminette ritrovate nella tridimite non soddisfano a quest'ultima condizione e dànno infatti dei fotogrammi di Laue con poche macchie molto allungate, disposte a raggiera (cosidetti asterismi). Queste immagini caratteristiche dei cristalli deformati, presentavano grossolanamente una simmetria esagona.

Mi fu utile perciò il metodo del cristallo rotante: infatti le varie parti di un cristallo deformato, che può immaginarsi composto di più cristallini orientati presso a poco nello stesso modo ma leggermente spostati, portano successivamente durante la rotazione la faccia in esame nella posizione di riflessione, determinata solo dalla lunghezza d'onda e dalla direzione della radiazione monocromatica incidente; il fotogramma che ne risulta non differisce sensibilmente da quello ottenibile con un cristallo perfetto.

Il peso della migliore laminetta esaminata risultò, con una microbilancia di Kuhlmann, di 0,02 mgr.

Impiegai la radiazione emessa da un tubo Coolidge ad elettroni, prodotta da una corrente di 10 milliamp. e sotto una tensione di 40 kw., mentre un meccanismo di orologeria imprimeva al cristallino una velocità angolare di 30° all'ora. L'esposizione di un'ora e mezza permise di raccogliere sulla film le radiazioni interne ad una zona impressionata di 90°.

Nella seguente Tabella sono indicate le posizioni delle striscie osservate nell'ordine degli angoli di riflessione, crescenti, il seno di tali angoli, le distanze reticolari e gli indici delle faccie, quali dal fotogramma si calcolano.

Num.	$\theta/_2$	sen $\theta/_2$	d	h k l	c	Intensità
1	7°12'	0,1253	6,140	0 0 2	12.28	f.
2	14°35'	0.2520	3,056	0 0 4	12,22	d.
3	22°12'	0,3780	2,038	0 0 6	12,22	f.
4	30°18'	0,5042	1,527	0 0 8	12,21	ff.
5	39°12'	0,6320	1,258	0 0 10	12,18	mf.

Le macchie osservate corrispondono tutte a riflessioni di ordine pari della faccia di base (001) dal secondo al decimo ordine.

Come valore medio di c risulta 12,22 Å, valore molto vicino al 12,30 calcolato concordemente da O. Hassel su di una molibdenite di Hitteroe (Norvegia) e da Dickinson su molibdeniti americane.

L'assenza delle riflessioni di ordine dispari della faccia (001) e l'intensità osservata per quelle di ordine pari sono inoltre in perfetto accordo con la struttura proposta per la molibdenite dagli autori su citati. Tale calcolo delle intensità e la corrispondenza nella distanza reticolare dimostrano nel modo più indubbio che le laminette osservate nelle geodi di trachite sopra indicate sono molibdenite.

Un esemplare di molibdenite di Verampio (Val Antigoro, Ossola), che non ritengo sia stata finora analizzata, diede delle lamine di sfaldatura così poco deformate da prestarsi ad nn esame con il metodo di di Laue. I fotogrammi ottenuti concordano pienamente con quelli di Dickinson e Pauling. Dal lato della maglia della proiezione gnomonica calcolai il rapporto assiale che mi risultò eguale a 3,95, valore leggermente superiore a quello determinato da O. Hassel e Dickinson (3,92), e circa doppio di quello dato dai cristallografi (1,91), per questo minerale.

CONCLUSIONE.

Sono state identificate le laminette esistenti nella trachite di Zovon come cristalli di molibdenite; da fotogrammi col metodo del cristallo rotante si calcola per essi per la faccia di base una distanza reticolare di 12,22 Å. Dalla molibdenite del granito di Verampio si ottennero con il metodo di Laue dei fotogrammi che calcolati concordano pienamente con quelli ottenuti da Dickinson e Pauling su altre molibdeniti.

Il metodo del cristallo rotante ha permesso di identificare perfettamente laminette deformate del peso di 0,02 mgr. Questo metodo di analisi ha fra l'altro il vantaggio di lasciare inalterato il materiale di studio.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Giugno 1926.

FERNANDES L. — **Sopra gli idrogenomolibdovolframati.**

Nella letteratura anche più remota non è ricordato almeno per quanto mi risulta, nessun composto fra acido molibdico e volframico. La cosa potrebbe apparire strana, considerando la grande tendenza che hanno questi acidi a dar luogo a quelli anioni complessi che sono stati lungamente studiati in questi ultimi anni, in special modo dal Rosenhein e classificati da questo autore col nome di eteropoliacidi [1].

La grande analogia però che passa fra i due acidi sopra nominati ha fatto pensare ai numerosi autori, studiosi dell'argomento, che per unione di molibdati e volframati non si sarebbero ottenuti dei composti, bensì delle miscele isomorfe. Questa ipotesi aveva una conferma nel fatto che l'analisi termica del sistema $Na_2WO_4.Na_2MoO_4$ [2], aveva dato un diagramma di stato col cappio caratteristico delle sostanze completamente miscibili allo stato liquido e allo stato solido. Inoltre la costituzione molto simile dei polimolibdati e polivolframati faceva tutto supporre che anche questi dessero luogo a miscele isomorfe. Però nulla è stato trovato in riguardo a tale isomorfismo.

Mediante le ricerche riportate nella presente nota, risulta come acido molibdico e volframico diano luogo ad eteropoliacidi definiti e, che se alcuni di questi sono fra loro parzialmente miscibili allo stato solido, è però possibile isolare i varii capo-stipiti complessi e determinarne le proprietà, i campi di esistenza e le condizioni di riproducibilità.

Credo opportuno, prima dell'esposizione dettagliata, riassumere le proprietà dei prodotti da me ottenuti, proprietà che differenziano i composti definiti delle miscele isomorfe.

Operando in condizioni analoghe di concentrazione e di temperatura si ottengono sempre prodotti della stessa composizione, ognuno di questi è quindi sempre riproducibile.

Alcuni di questi composti hanno un campo di esistenza piuttosto vasto, e si possono quindi riottenere variando in modo notevole le concentrazioni. Per es., il composto $4WO_3.2MoO_3.3Gu_2O.7H_2O$ si separa da soluzioni che insieme ad un sale di guanidina contiene gli acidi volframico e molibdico nelle seguenti proporzioni:

[1] *Abegg* u. *Auerbach*, Handbuch d. Anorg. Chemie, **4**, 977. [2] *Boeke*, Z. anorg. allgem. Chem., **50**, 375 (1907).

1	molecola	WO_3	1	molecola	MoO_3
5	»	»	4	»	»
4	»	»	3	»	»
3	»	»	2	»	»
2	»	»	1	»	»

I vari prodotti possono essere successivamente ricristallizzati senza che cambi la loro composizione.

Se in qualche caso particolare ci si trova di fronte ad un composto che contenga disciolte piccole quantità di un altro, allora per successive cristallizzazioni frazionate, lo composizione cambia sino a che non si arriva a quella del composto puro.

Dalla stessa acqua madre si separano successivamente due o tre frazioni cristalline, generalmente la composizione di queste è identica e altrimenti è completamente diversa, e i varii prodotti hanno un aspetto cristallino completamente diverso.

Mai si ottengono prodotti nei quali la composizione varia in modo continuo.

Metodi di preparazione.

Le ricerche sopra gli acidi molibdovolframici sono state eseguite in particolar modo, sopra i sali di potassio e di guanidina. I primi sono assai solubili, cristallizzano facilmente alcuni anche in cristalli abbastanza grossi, i sali di guanidina invece sono pochissimo solubili a freddo; a caldo si sciolgono con relativa facilità, e sono costituiti generalmente da prodotti microcristallini, e da sottili prismi aghiformi e da lamelle a contorno esagonale, a seconda della loro composizione.

Per la preparazione si può operare secondo uno dei seguenti metodi:

1) Ad una soluzione contenente il molibdato ed il volframato in quantità stechiometriche si aggiunge acido acetico sino a reazione neutra e si lascia cristallizzare.

2) Ad una soluzione di volframato si aggiunge anidride molibdica all'ebollizione e si cristallizza.

3) Si uniscono le soluzioni di polimolibdati e polivolframati.

Per i sali di guanidina si può aggiungere un sale solubile di questa base alla soluzione bollente di molibdo-volframato alcalino, per raffreddamento cristallizza il composto.

Sali di potassio. — Per la preparazione di questi sali mi sono servito sopratutto del secondo metodo. Alla soluzione bollente di ortovolframato potassico veniva aggiunta l'anidride molibdica in quantità cal-

colata, a poco per volta, il liquido veniva fatto bollire fino a dissoluzione completa, poi filtrato e svaporato parzialmente a bagno-maria. Per raffreddamento si separava un primo prodotto cristallino che veniva spremuto alla pompa, lavato con acqua fredda e asciugato tra carta bibula: l'acqua madre si lasciava cristallizzare spontaneamente a temperatura ordinaria e si otteneva così un secondo, e qualche volta un terzo prodotto.

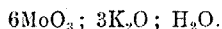
Nelle preparazioni ricche di volframato non essendo sufficiente la acidità dell'acido molibdico, data la piccola quantità di questo, di fronte a quella del volframato, veniva aggiunto acido acetico sino a reazione neutra.

I. Preparazione: 3 mol. MoO_3; 1 mol. WO_3.

Per questa preparazione non mi son potuto servire del metodo generale usato per tutte le preparazioni successive, perchè ci si trova ad una concentrazione di molibdeno tale che non è possibile introdurlo in soluzione attraverso l'anidride molibdica non disciogliendosi questa oltre un certo limite nella soluzione di volframato potassico.

Ho preparato quindi una soluzione di molibdato e volframato potassico nel rapporto 5:1, ho acidificato con acido acetico ed ho cristallizzato.

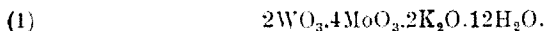
Si sono separati due prodotti cristallini, costituiti da sottili aghi sericei. All'analisi essi risultarono esenti di volframio e i dati analitici corrispondevano invece con quelli del trimolibdato potassico di formula

$$6MoO_3 ; 3K_2O ; H_2O.$$

II. Preparazione: 2 mol. MoO_3; 5 mol. WO_3.

Gr. 6,88 di volframato potassico normale furono sciolti in circa 200 cc. di acqua, la soluzione fu scaldata all'ebollizione e quindi addizionata di 7,20 gr. di anidride molibdica. Questa venne aggiunta a piccole porzioni per facilitarne la dissoluzione. Quando una parte di anidride molibdica restò indisciolta, il liquido fu fatto bollire ancora per circa 30 minuti agitando ripetutamente. Dopo questo trattamento la soluzione fu filtrata e lasciata raffreddare: si separò un prodotto bianco microcristallino che fu spremuto alla pompa e lavato con acqua fredda, alcool ed etere.

Sotto il campo del microscopio risultò essere costituito da sottili cristalli monorifrangenti, probabilmente monometrici.

L'analisi eseguita nel modo che dirò tra breve, dette per questo composto la seguente formula:

(1) $$2WO_3.4MoO_3.2K_2O.12H_2O.$$

trov. $^0/_0$: WO_3 32,5 ; MoO_3 39,5 ;
K_2O 12,61 ; H_2O 14,9 .
per $2WO_3.4MoO_3.2K_2O.12H_2O$ calc. : 32.0 ; 39,7 ;
12,98 ; 14,98.

Il prodotto ottenuto nel modo precedentemente descritto fu sciolto in acqua bollente e ricristallizzato. L'aspetto del nuovo prodotto era analogo a quello del precedente, e l'analisi dimostrò che pure la composizione era perfettamente analoga.

WO_3 32,1 ; MoO_3 39,5 ; K_2O 12,8 ; H_2O 14,8.

L'acqua madre, dalla quale si era separato il primo prodotto fu parzialmente evaporata a bagno-maria e lasciata quindi raffreddare; si separò un prodotto completamente simile al primo e di composizione pure simile.

L'analisi. — Per l'analisi di questi e di tutti gli altri prodotti, mi sono servito del seguente metodo: un campione pesato del prodotto (0,4-0,5) veniva introdotto in una capsula di porcellana, trattato con 5-6 cc di acido cloridrico concentrato e portato a secco a bagno-maria, Questo trattamento veniva ripetuto almeno tre volte allo scopo di separare gli acidi liberi. Alla fine si aggiungeva qualche goccia d'acido nitrico per riossidare qualche piccola quantità di acido volframico e molibdico che si erano ridotti per azione dell'acido cloridrico.

A questo punto veniva aggiunto dell'acido solforico concentrato (4-5 cc.) e la capsula scaldata sul bagno di sabbia sino a comparsa dei fumi bianchi. Lasciato raffreddare completamente il liquido, questo veniva versato in un bicchiere contenente circa 100 cc. di acqua fredda e fatta quindi bollire per circa 45 minuti, dopo di che veniva filtrato ed il precipitato lavato con acido solforico diluito ed alcool.

L'acido volframico restato sul filtro era calcinato in un crogiolo di porcellana e pesato. La soluzione solforica contenente il molibdeno, veniva trattata con idrogeno solforato alla temperatura di 60 gradi per circa 2 ore, ed il solfuro di molibdeno così ottenuto, veniva calcinato a bassa temperatura, trasformato in anidride molibdica e pesato.

La soluzione contenente il potassio era evaporata su bagno di sabbia fino a completa eliminazione del liquido; ripreso il residuo con poche

goccie di acqua calda, la soluzione veniva passata in un crogiolo tarato di platino e evaparato a bagno-maria. Il residuo trattato con qualche cristallo di carbonato ammonico per decomporre il bisolfato eventualmente formatosi, era calcinato in bagno d'aria e pesato.

Nonostante che il trattamento fosse eseguito con le massime cure, spesse volte quantità piuttosto rilevanti di anidride volframica, passavano in soluzione e venivano trascinate poi dal molibdeno. Mi accorsi di questo fatto, calcinando ad elevata temperatura l'anidride molibdica dopo averla pesata. Eliminata tutta questa per sublimazione restava nel crogiolo una polvere gialla non volatile costituita da anidride volframica. Ripesando il crogiolo si poteva calcolare quanta ne era passata e sottrarne così il peso da quello di anidride molibdica.

Per la determinazione dell'acqua portavo a peso costante il sale alla temperatura di circa 300 gradi.

III. Preparazione: 2 mol. MoO_3; 1 mol. WO_3.

Fu preparata una soluzione contenente 6,88 gr. di volframato potassico in circa 200 cc. di acqua, e all'ebollizione furono aggiunti 5,76 grammi di anidride molibdica. Dopo prolungata ebollizione fu filtrata. Da questa soluzione si separò per raffreddamento un prodotto analogo a quelli ottenuti nella precedente preparazione.

L'acqua madre lasciata cristallizzare separò dai cristalli prismatici birifrangenti della seguente composizione:

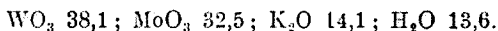
(2) $2WO_3.3MoO_3.\ 2K_2O.10H_2O.$

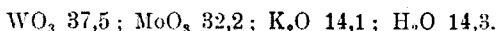
trov. %:	WO_3	35,8;	MoO_3	34,6
	KO_2	14,8;	H_2O	14,06.
per $2WO_3.3MoO_3.2K_2O.10H_2O$ calc.:		36,6;		34,07
		14,4;		14,02.

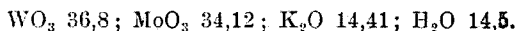
IV. Preparazione: 3 mol. MoO_3; 2 mol. WO_3.

Col metodo descritto nella precedente preparazione furono trattati 76 gr. di volframato potassico e 8,64 gr. di anidride molibdica in circa 200 cc. di acqua. La soluzione per raffreddamento non separò alcun prodotto. Furono evaporati allora circa tre quarti del liquido, nella soluzione fredda si formarono dei cristalli prismatici allungati birifran-

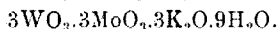
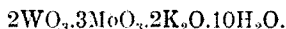
genti che furono spremuti alla pompa, lavati con acqua e asciugati fra carta bibula. All'analisi dettero i seguenti risultati:

WO_3 38,1 ; MoO_3 32,5 ; K_2O 14,1 ; H_2O 13,6.

dai quali non si può trarre nessuna formula semplice, il prodotto fu ricristallizzato, e all'analisi risultò che la composizione era sensibilmente cambiata:

WO_3 37,5 ; MoO_3 32,2 ; K_2O 14,1 ; H_2O 14,3.

Fu allora nuovamente ricristallizzata e sottoposta all'analisi:

WO_3 36,8 ; MoO_3 34,12 ; K_2O 14,41 ; H_2O 14,5.

come si vede questi valori analitici corrispondono a quelli trovati per il secondo prodotto della precedente preparazione. Il prodotto per successive cristallizzazioni non cambiò più di composizione.

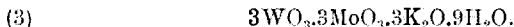
Appare evidente dal modo di comportarsi di questa sostanza che ci troviamo di fronte alla miscela isomorfa di due composti e in particolare:

$$2WO_3.3MoO_3.2K_2O.10H_2O.$$
$$3WO_3.3MoO_3.3K_2O.9H_2O.$$

I due sali cristallizzano infatti in modo apparentemente identico, considerando inoltre la grande analogia di composizione è naturale che possano dar luogo a cristalli misti. Si può però separare assai bene i po· prodotti puri per cristallizzazione frazionata.

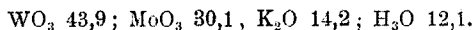
Dall'acqua madre primitiva si separò un prodotto di forma cristallina analoga a quella del precedente, ma che all'analisi risultò essere costituita dal prodotto puro.

V. Preparazione: 4 mol. MoO_3; 3 mol. WO_3.

In questa preparazione furono sciolti 5,76 gr. di anidride molibdica in una soluzione acquosa contenente 10,32 gr. di volframato potassico, il primo prodotto consistente in cristalli prismatici birifrangenti risultò all'analisi essere costituito da un composto puro:

(3) $$3WO_3.3MoO_3.3K_2O.9H_2O.$$

	trov. %:	WO_3 46,1 ;	MoO_3 28,5
		K_2O 15,1 ;	H_2O 10,01.
per $3WO_3.3MoO_3.3K_2O.9H_2O$ calc.	:	45,4 ;	28,3
		15,3 ;	10,3.

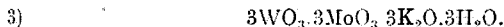
Il secondo invece risultò una miscela isomorfa dei composti 2 e 3 ecc. Mentre però nella precedente preparazione avevo ottenuto il prodotto 2 contenente disciolte piccole quantità del prodotto 3 in questo caso si è verificato il contrario, la composizione infattti è la seguente:

$$WO_3\ 43,9;\ MoO_3\ 30,1,\ K_2O\ 14,2;\ H_3O\ 12,1.$$

mediante 4 cristallizzazioni successive sono arrivato al prodotto 3 puro.

VI. Preparazione: 1 mol. MoO_3; 1 mol. WO_3.

Furono fatti reagire nel solito modo gr. 13,76 di voiframato potassico e gr. 7,20 di anidride molibdica in 100 cc. di acqua.

Nella soluzione evaporata eccessivamente a bagno maria si separarono già a caldo delle croste cristalline costituite da sottili prismi aghiformi. Il prodotto venne spremuto a caldo e la soluzione lasciata raffreddare. Il primo non era altro che il composto 3 il quale essendo cristallizzato ad una temperature più elevata non conteneva acqua di cristallizzazione

3) $3WO_3.3MoO_3\ 3K_2O.3H_2O.$

trov. %:	WO_3 47,9;	MoO_3 28,9	
	K_2O 19,4;	H_2O 3,66.	
per $3WO_3.3MoO_3.3K_2O.3H_2O$ calc. :	47,3;	29,5	
	19,2;	3,68.	

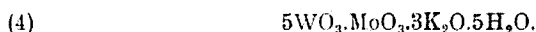
Dalla soluzione primitiva per raffreddamento si separò il prodotto 3 con la quantità di acqua simile a quella dei precedenti e sotto forma di magnifici aggregati cristallini a forma di grosse rosette lucenti.

VII. Preparazione: 1 mol. MoO_3; 1 mol. WO_3.

Dalla soluzione contenente 10,32 gr. di volframato potassico e gr. 4,32 di anidride molibdica ottenni per raffreddamento una sostanza cristallina costituita da cristalli misti del sale 3 con un composto più ricco di volframio.

VIII. PREPARAZIONE: 4 mol. MoO_3; 5 mol. WO_3.

In circa 100 cc. di acqua furono trattati nel solito modo gr. 17,90 di volframato potassico e 3,76 di anidride molibdica. Lo soluzione fu messa ad evaporare a bagno maria. Dopo pochi minuti, la soluzione ancor calda lasciò separare dei sottili cristalli molto lucenti pochissimo solubili in acqua anche a caldo, al microscopio risultarono lamelle birifrangenti forse monocline; quando nel cristallizzatore si fu formata una sufficiente quantità del sale, questo venne spremuto e lavato con acqua calda. Al sale spetta la seguente formula:

(4) $5WO_3.MoO_3.3K_2O.5H_2O$.

trov. %:	WO_3 68,97 ;	MoO_3 8,40	
	K_2O 16,11 ;	H_2O 5,31.	
per $5WO_3.MoO_3.3K_2O.5H_2O$ calc. :	68,98 ;	8,50	
	16,91 ;	5,34.	

Dall'acqua madre in un primo tempo si separarono dei cristallini uguali al primo prodotto, poi per successivo raffreddamento si formò una massa cristallina compatta.

Aggiunsi allora un altro poco di acqua e scaldai a bagno maria. I cristalli formatisi dopo si sciolsero subito, i cristallini invece del prodotto (4) restarono indisciolti e furono eliminati per filtrazione, dalla soluzione cristallizzarono allora dei sottilissimi cristalli aciculari della seguente composizione:

(5) $3WO_3.MoO_3.2K_2O.4H_2O$.

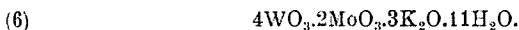
trov. %:	WO_3 63,80 ;	MoO_3 13,4	
	K_2O 17,5 ;	H_2O 6,91.	
per $3WO_3.MoO_3.2K_2O.4H_2O$ calc. :	63,30 ;	13,10	
	17,2 ;	6,57.	

IX. PREPARAZIONE: 3 mol. MoO_3; 4 mol. WO_3.

La soluzione contenente 13,76 gr. di volframato potassico e 4,32 di anidride molibdica alle carte di tornasole, reagiva nettamente alcalina. Aggiunsi allora acido acetico diluito sino a reazione neutra e cristallizzai. Anche questa volta già a caldo notai la formazione di sottili cri-

stalli del composto 4. Quando la soluzione fu sufficientemente evaporata filtrai e mediante l'analisi confermai la natura del primo prodotto.

Dalla soluzione per raffreddamento ottenni dei bei cristalli bianchi allungati, molto più solubili del precedente composto e contenenti una quantità di volframio assai inferiore.

(6) $4WO_3.2MoO_3.3K_2O.11H_2O$.

trov. °/₀ :	WO_3	54,11 ;	MoO_3	17,3
	K_2O	16,81 ;		11,4.
per $4WO_3.2MoO_3.3K_2O.11H_2O$ calc. :		54,71 ;		16,98
		16,63 ;		11,6.

X. Preparazione: 2 mol. MoO_3; 3 mol. WO_3.

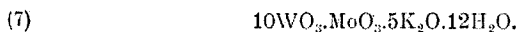
In questa preparazione ottenni in modo perfettamente identico i due composti della preparazione precedente.

XI. Preparazione: 1 mol. MoO_3; 2 mol. WO_3.

È da notarsi un fatto generale che si accentua coll'aumentare della concentrazione in anidride volframica nelle varie preparazioni, e cioè la grande differenza che passa tra la composizione delle soluzioni e quella del composto che ne cristallizza.

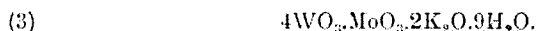
Per concentrazioni contenenti anidride volframica in quantità di poco superiore a quella dell'anidride molibdica e in particolare per le concentrazioni delle tre precedenti preparazioni, si ottiene sempre come primo prodotto un composto che per 5 molecole di anidride volframica ne contiene solo una di MoO_3.

In questa preparazione il fatto si accentua ancora di più: dalle soluzioni contenenti l'acido volframico in quantità soltanto doppia di quella dell'acido molibdico si separa un prodotto della seguente composizione:

(7) $10WO_3.MoO_3.5K_2O.12H_2O$.

trov. °/₀ :	WO_3	72,9 ;	MoO_3	5,1
:	K_2O	14,91 ;	H_2O	6,5.
per $10WO_3.MoO_3.5K_2O.12H_2O$ calc. :		73,7 ;		4,45
		14,94 ;		6,7.

Questo composto è poco solubile anche a caldo, come il composto 4, e pure simile è l'aspetto esteriore, sotto il campo del microscopio risulta però costituito da minuti cristalli lucenti di sezione apparentemente rombica.

Dalla soluzione ancora calda si separò poi un prodotto molto solubile della composizione:

(3) $$4WO_3.MoO_3.2K_2O.9H_2O.$$

	WO_3	MoO_3	K_2O	H_2O
trov. %:	65,7;	10,6;	14,11;	9,3.
calc. :	65,9;	10,2;	14,7 ;	9,2.

XII e XIII. Preparazione:

2 mol. MoO_3; 5 mol. WO_3; 1 mol. MoO_3; 3 mol. WO_3.

In tutte e due queste preparazioni nelle quali la concentrazione del volframato va ancora aumentando, ho ottenuto i due prodotti identici della precedente preparazione.

Ho eseguito infine altre due preparazioni nelle quali le concentrazioni dei due componenti erano nel rapporto:

1 mol. MoO_3; 4 mol. WO_3; 1 mol. MoO_3; 5 mol. WO_3.

In tutti e due i casi ho ottenuto due polivolframati esenti di molibdeno.

Sali di guanidina.

I. Preparazione: 3 mol. MoO_3; 1 mol. WO_3.

In circa 250 cc. di acqua calda furono sciolti gr. 6,94 di volframato sodico, portata all'ebollizione la soluzione, furono aggiunti poco per volta gr. 11,32 di anidride molibdica.

Una parte di questa rimase indisciolta; feci bollire ancora per circa 40 minuti e poi filtrai. La soluzione cha appariva colorata debolmente in giallo fu addizionata, sempre a caldo, di gr. 15 di acetato di guanidina sciolti in poca acqua bollente, sul momento si ottenne un leggero intorbidamento, poi ad un tratto precipitò una massa polverulenta quasi bianca con una leggera nuance verde. Il prodotto venne subito spremuto e lavato con acqua bollente, alcool ed etere. Al microscopio

si distingue assai male la natura cristallina. Il sale è insolubile a freddo, pochissimo a caldo. La composizione è la seguente:

(1) $WO_3.10MoO_3.3Gu_2O.7H_2O$.

trov. %:	WO_3 10,61;	MoO_3 64,98;
	N 11,12;	H_2O 5,60.
per $WO_3.10MoO_3.3Gu_2O.7H_2O$ calc. :	10,50;	65,61;
	11,4 ;	5,74.

Dall'acqua madre bollente si separò per raffreddamento una piccolissima quantità dello stesso prodotto.

II. Preparazione: 3 mol. MoO_3; 1 mol. WO_3.

Preparai in un primo tempo la soluzione del sale di sodio, facendo bollire gr. 8,64 di anidride molibdica in una soluzione contenente gr. 6,94 di volframato sodico senza insistere troppo nel trattamento.

Alla soluzione filtrata aggiunsi l'acetato di guanidina mantenendo il liquido all'ebollizione. Si separò in pochi minuti un abbondante precipitato cristallino debolmente colorato in verde. Spremuto alla pompa ed esaminato al microscopio risultò essere costituito da sottili cristallini monorinfrangenti. Per l'analisi dosai in un campione volframio e molibdeno col metodo già descritto per i sali di potassio e in un campione a parte l'azoto col metodo della combustione. In un campione a parte dosai l'acqua di cristallizzazione portando il composto a peso costante alla temperatura di 100 gradi.

Al sale precedentemente descritto spetta la formula:

(2) $WO_3.5\ MoO_3.2Gu_2O.6H_2O$.

trov. %:	WO_3 17,21;	MoO_3 54,18;
	N 12,1 ;	H_2O 8,96.
per $WO_3.5MoN_3.2Gu_2O.6H_2O$ calc.	17,5 ;	54,3 ;
	12,6 ;	8,15.

L'acqua madre evaporata in gran parte a bagno maria separò per raffreddamento delle squamette bianche lucenti otticamente birefrangenti e della composizione:

(3) $4WO_3.MoO_3.2,5Gu_2O.6,5H_2O$.

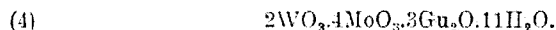
trov. %:	WO_3 63,2 ;	MoO_3 9,96;	N 15,10;	H_2O 4,35.
calc. :	63,30;	9,82;	14,31;	4,30.

Credo che questo salto nella composizione lo si possa spiegare nel seguente modo: la soluzione nella quale acido volframico e molibdico si trovano nei rapporti di 1:3 contiene in equilibrio diversi composti e fra questi il composto 2; il sale di guanidina di questo è il meno solubile, quindi quando è ha inizio la cristallizzazione è questo che si separa per il primo, e mano mano che si separano, l'equilibrio si sposta producendone sempre del nuovo, sino a che la concentrazione del molibdeno è così piccola che la soluzione non contiene più ioni del complesso 2.

Tale soluzione viene così ad essersi arricchita enormemente rispetto al volframio e quindi per evaporazione si separa il prodotto 3 nel quale la percentuale del volframio è straordinariamente superiore.

III. Preparazione: 2 mol. MoO_3; 2 mol. WO_3.

Alla soluzione bollente contenente gr. 6,94 di volframato sodico e 7,20 di anidride molibdica, aggiunsi la soluzione pure calda di acetato di guanidina. Non ottenni nessun precipitato. Lasciai allora raffreddare la soluzione: alla temperatura di 80 gradi cominciarono a separarsi dei cristalli bianco-lucenti che in seno al liquido apparivano iridescenti. Alla luce polarizzata risultarono birifrangenti. All'analisi dettero i seguenti risultati:

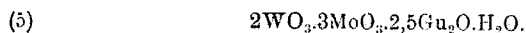
(4) $2WO_3.4MoO_3.3Gu_2O.11H_2O$.

trov. %:	WO_3	30,11 ;	MoO_3	37,8 ;
:	N	16,1 ;	H_2O	12,00.
per $2WO_3.4MoO_3.3Gu_2O.11H_2O$ calc. :		30,2 ;		37,5 ;
		16,4 ;		12,90.

Dall'acqua madre ancora calda si separò un'altra frazione dello stesso prodotto.

IV. Preparazione: 2 mol. MoO_3; 1 mol. WO_3.

Alla soluzione bollente del sale di sodio contenente gr. 6,94 di volframato e 5,76 di anidride molibdica, aggiunsi acetato di guanidina e lasciai raffreddare lentamente. Dopo pochi minuti cominciarono a separarsi delle squamette cristalline lucenti che al microscopio apparirono

come lamelle a contorno esagonale, birifrangenti. La composizione è la seguente:

(5) $2WO_3.3MoO_3.2,5Gu_2O.H_2O$.

	trov. % :	WO_3	35,9 ;	MoO_3	35,1 ;
		N	16,5 ;	H_2O	5,4.
per $2WO_3.3MoO_3.2,5Gu_2O.5,5H_2O$ calc.	:		36,7 ;		34,2 ;
			16,6 ;		5,6.

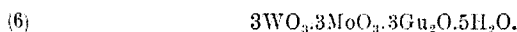
pure simile è la composizione del secondo prodotto:

V. Preparazione: 3 mol. MoO_3; 2 mol. WO_3.

Nella presente preparazione furono ottenuti i medesimi prodotti della preparazione precedente.

VI. Preparazione: 4 mol. MoO_3; 3 mol. WO_3.

In queste condizioni di concentrazione si ottengono due frazioni del composto:

(6) $3WO_3.3MoO_3.3Gu_2O.5H_2O$.

bianco cristallino lucente:

	trov. % :	WO_3	42,91 ;	MoO_3	26,51 ;
		N	15,8 ;	H_2O	5,81.
per $3WO_3.3MoO_3.3Gu_2O.5H_2O$ calc.	:		43,11 ;		26,70 ;
			15,6 ;		5,59.

VII. Preparazione: 5 mol. MoO_3; 4 mol WO_3.

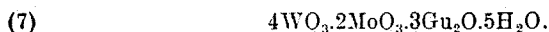
In questa preparazione ottenni due frazioni del composto 6. La prima conteneva però una percentuale di anidride volframica maggiore del teorico, e la seconda una quantità minore. Mediante due cristallizzazioni successive ottenni prodotti puri.

Facilmente la prima frazione era data dal composto 6 contenente disciolte piccole quantità del composto 7 che descriverò tra breve. La seconda conteneva il composto 5 analogamente a quanto si è visto per il sale di potassio.

VIII-IX-X-XI. Preparazione.

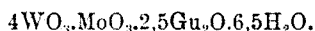
1 mol. MoO_3; 1 mol. WO_3; 5 mol. MoO_3; 5 mol. WO_3.
3 mol. MoO_3; 4 mol. WO_3; 2 mol. MoO_3; 3 mol. WO_3.

Operando nelle condizioni di concentrazione sopra esposte si ottiene sempre, sia nella prima che nella seconda frazione, un prodotto aghiforme cristallino della seguente composizione:

(7) $$4WO_3.2MoO_3.3Gu_2O.5H_2O.$$

	trov. %:	WO_3 53,8;	MoO_3 16,2;
		N 14,1;	H_2O 7,1.
per $7WO_3.2MoO_3.3Gu_2O.7H_2O$ calc.	:	53,4;	16,6;
		14,5;	7,25.

XII. Preparazione: 1 mol. MoO_3; 2 mol. WO_3.

Il primo prodotto di questa preparazione è identico a quello ottenuto nelle precedenti; il secondo prodotto invece, cristallizza in lamelle bianche lucenti, che nel liquido hanno riflessi multicolori; alle quali spetta la seguente composizione:

$$4WO_3.MoO_3.2,5Gu_2O.6,5H_2O.$$

XIII. Preparazione: 2 mol. MoO_3; 5 mol. WO_3.

Il prodotto 8 si separa allo stato di assoluta purezza per la concentrazione di questa preparazione.

XIV. Preparazione: 1 mol. MoO_3; 3 mol. WO_3.

Il primo prodotto è costituito da un paravolframato di guanidina, il secondo dal composto 8.

La costituzione.

Le reazioni analitiche dei molibdovolframati dimostrano la considerevole complessità di questi composti. Per aggiunta di acido cloridrico concentrato alle soluzioni acquose dei loro sali, precipitano gli acidi

valframomolibdici liberi sotto forma di precipitati bianchi amorfi; anche mediante numerosi trattamenti con HCl concentrato, è impossibile la separazione dei due acidi. Il cloruro di bario separa i corrispondenti sali di bario sotto forme di precipitati bianchi microcristallini poco solubili.

E quindi senza dubbio che si può ascrivere questi composti alla categoria degli eteropoliacidi.

Se vogliamo però fare rientrare questi composti nel quadro generale, creato in base alle teorie di Werner, Miolati e Rosenhein, bisogna in primo luogo pensare a quale sia l'elemento coordinante, che funge da atomo centrale nella molecola complessa.

E' noto che tanto il molibdeno che il volframio nella loro massima valenza, non hanno tendenza a coordinare. Inoltre la impossibilità di questo fatto risulta in modo evidente dalle formule brute dei molibdovolframati. Se uno di questi due elementi fosse il coordinante, la percentuale di queste nei vari composti tenderebbe a restare sensibilmente costante e varierebbe invece entro limiti assai vasti la percentuale dell'altro. Invece si è visto nettamente come si passi da percentuali bassissime a percentuali relativamente elevate sia dell'uno che dell'altro componente.

Alcune misure di natura chimico-fisica e in particolar modo la determinazione della legge secondo la quale vengono eliminate le varie molecole di acqua, mi hanno fatto ammettere che i due suindicati aggruppamenti anionogeni fossero coordinati da due atomi di idrogeno provenienti da una molecola di acqua in costituzione.

E' noto come questo riscontri nella letteratura alcuni casi precedenti.

Nel 1909, Copaux ([3]), durante lo studio del borovolframati, trovò una stretta analogia tra questi e i metavolframati, e dimostrò l'isomorfismo delle due classi di composti. Tali relazioni isomorfiche servirono all'Autore per spiegare la costituzione del metavolframati che a quei tempi erano ancora molto dubbi.

Copaux considera i metavolframati come volframati complessi nei quali l'acqua è unita all'acido volframico in un radicale complesso, ed ha la stessa funzione della B_2O_3, SiO_2, P_2O_5 nel boro silico e fosfovolframati. In base a questa teoria, le formule di questi composti furono scritte così:

([3]) Ann. Chim., 17, 217 (1909); C. R., 148, 633 (1909).

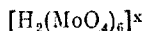
Metavolframati	$3H_2O.24WO_3.6Me_2O$	+ acqua.
Borovolframati	$B_2O_3.24WO_3.5Me_2O$	+ »
Silicovolframati	$SiO_2.24WO_3.4Me_2O$	+ »
Fosfovolframati	$P_2O_5.24WO_3.3Me_2O$	+ »

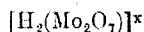
L'acqua esisterebbe sotto forma di un polimero (H_2O_6) il quale avrebbe la capacità in speciali condizioni di dissociarsi nel seguente modo: $[H_2(O)_6]H_{10}$.

Se si considera questo polimero chiamato acido acquico e si sostituiscono tutti o parte degli atomi di ossigeno con dei radicali acidi, si ottengono degli acquati complessi.

Il Rosenhaim in base a questa ipotesi dette una geniale spiegazione della costituzione dei polimolibdati, polivolframati e polivanadati.

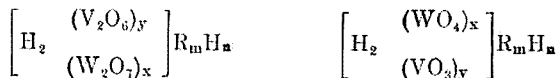
Nei paramolibdati i 6 atomi di ossigeno sono sostituiti da altrettanti gruppi MoO_4:

$$[H_2(MoO_4)_6]^x$$

Nei 12 molibdati invece (tetra-esa- e 8 molibdati) al posto degli aggruppamenti MoO_4 si hanno aggruppamenti Mo_2O_7 :

$$[H_2(Mo_2O_7)]^x$$

In modo perfettamente analogo fu spiegata la costituzione dei para e metavolframati e dei numerosi polivanadati.

Se poi si ammette che i vari atomi di ossigeno siano sostituiti da radicali diversi, allora si ottengono degli eteropoliacquati.

Di questi però sino ad oggi non si conoscono che i volframovanadoacquati, e i molibdovanadoacquati. I primi furono studiati dal Rosenheim stesso ([4]) e corrispondono per la massima parte a due formole generali:

$$\left[H_2 \begin{matrix} (V_2O_6)_y \\ (W_2O_7)_x \end{matrix}\right] R_m H_n \qquad \left[H_2 \begin{matrix} (WO_4)_x \\ (VO_3)_y \end{matrix}\right] R_m H_n$$

I molibdovanadati furono per la prima volta descritti da Gibbs ([5]) e in seguito nuovamente studiati da Ditte ([6]), Frideim ([7]), Prandt ([8]) e Canneri ([9]).

([4]) Z. Anorg. Allgem. Chem., 96, 148 (1916). ([5]) J. Amer. Chem. Soc., 374 (1883). ([6]) C. R. 102-757, 1019 (1885). ([7]) Ber., 24, 1173 (1891). ([8]) Z. Anorg. Allgem. Chem., 79, 97 (1913). ([9]) Questa Gazzetta, 53, 779 (1923).

Il Rosenheim, quantunque i dati sperimentali fossero pochi e molto discussi, ammise per analogia con i volframovanadati che anche i molibdovanadati derivassero dall'acido acquico.

Il Prandt che per principio in linea generale ha sempre negato la complessità degli eteropoliacidi, nel caso particolare dei molibdovanadati pone in rilievo le numerose difficoltà che si riscontrano quando si cerchi di eseguire delle misure fisiche e chimico-fisiche per studiarne la costituzione.

Il Canneri che ha studiato sistematicamente questa classe di complessi, siscontra realmente alcune di queste difficoltà. A freddo i molibdovanadati dànno luogo a soluzioni colloidali, per cui i metodi fisici di indagine o non riescono o dànno risultati discordanti.

Se si scaldano le soluzioni, i complessi subiscono profondi cambiamenti dovuti all'azione idrolizzante dell'acqua.

Lo studio poi delle leggi secondo le quali viene eliminata l'acqua per riscaldamento ha dato risultati completamente negativi.

Non si può però trarre la teoria dell'eccezione; i molibdovanadati sono complessi molto labili che a differenza dei volframovanadati e maggiormente dei molibdovolframati presentano una grande tendenza ed essere idrolizzati, è naturale quindi che non potendosi eseguire su di essi le ricerche atte a stabilirne la costituzione, si determini questa perseguendo dei criteri analogici.

Ho prima accennato come il Prandt neghi qualsiasi complessità di molibdovanadati in particolare, e in generale a tutti gli eteropolisali, egli considera questi composti come prodotti di addizione di polisali, e inoltre trova errato in contrapposizione alle teorie di Werner, Miolati e Rosenheim che la costituzione di questi composti debba essere studiata con dei mezzi fisici e ritiene più efficaci i mezzi di sostituzione come per la chimica organica.

Il Rosenheim in un interessante lavoro polemico sopra la costituzione degli eteropoliacidi ([10]), dimostrò come non sia possibile il paragone, e quindi l'analogia di mezzi di indagine, fra gli eteropoliacidi e i composti organici, inquantochè i primi in soluzione vengono fortemente ionizzati e per la massima parte idrolizzati.

Le numerose ricerche eseguite in questi ultimi anni, fanno ormai ritenere che l'ipotesi semplicistica del Prandt sia per la massima parte da scartare.

La teoria di Werner che in quasi tutti i campi della chimica inorganica ha avuto un così alto valore ordinativo ed esplicativo, anche nel

([10]) Z. Anorg. Allgem. Chem., 93, 273 (1925).

capitolo degli eteropoliacidi rappresenta la base fondamentale sulla quale si poggiano le teorie della loro costituzione. E come il Werner ha tratto sì brillanti risultati dallo studio delle misure chimico-fisiche dei suoi complessi, così queste misure debbono essere il migliore ausilio nello studio degli eteropoliacidi.

Come ho qui precedentemente detto, lo studio accurato della legge di disidratazione dei molibdovalframati è stato il miglior sussidio per la interpretazione della costituzione di questi composti.

Generalmente per tale determinazione si sogliono seguire due vie: o si tiene costante la temperatura e si considera la velocità di eliminazione dell'acqua col variare del tempo, o si tiene costante il tempo e si varia la temperatura.

Io ho preferito un metodo che pur essendo assai più lungo da risultati molto più sicuri.

In un termostato ad olio introdussi circa gr. 1-2 della sostanza in un pesafiltri a forma piatta e la tenni alla temperatura iniziale di 25° sino a peso costante. La costanza di peso fu raggiunta dopo circa 45 ore; incominciai poi ad innalzare la temperatura prima di 5 in 5 e poi di 10 in 10 gradi avendo sempre cura che si fosse raggiunta la costanza di peso ([11]).

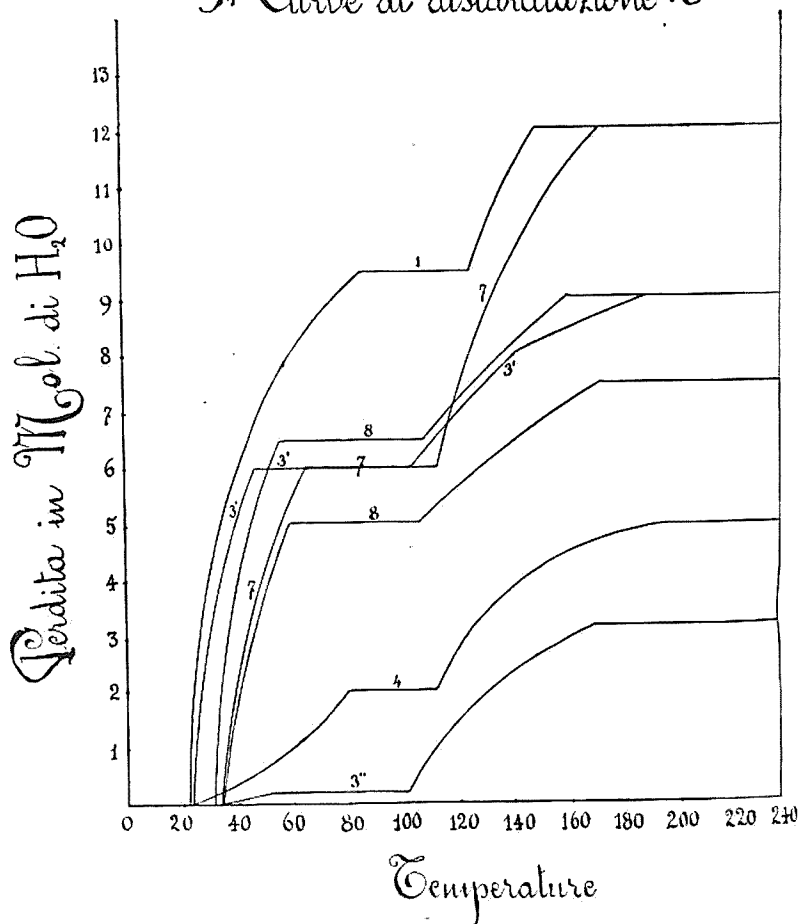
I valori delle perdite in peso in funztone delle temperature ottenuti per alcuni dei sali potassici sono riportati nella seguente tabella. (Non ho creduto opportuno ripetere la esperienza sui sali di guanidina perchè questi a temperatura relativamente bassa, si decompongono con sviluppo di ammoniaca.

([11]) Ritenevo raggiunta la costanza quando dopo 8 ore non si avvertivano variazioni di peso.

PERDITE IN GRAMMI %.

Temperature	COMPOSTI					
	1	3'	3''	4	7	8
25	1,1	2,50	0,02	0,54	1,01	2,26
30	3,6	6,01	0,06	0,59	1.19	4,11
35	6,8	6,19	0,1	0,74	1,22	5,45
40	7,2	6,29	0,12	0,92	1,31	5,48
45	8,32	6,32	0,2	1,16	1,60	5,67
50	8,41	6,37	0,21	1,81	2,02	5,67
55	8,62	6,37	0,21	2,10	2,4	5,67
60	9.01	6,37	0.21	2,10	3,3	5,67
70	9,56	6,37	0,21	2,10	3,3	5,67
80	10,7	6,37	0,21	2,10	3,3	5,67
90	11,34	6,37	0,21	2,10	3.3	5,67
100	11,34	6,37	0,21	2,10	3,3	5,67
110	11,34	6,37	0,21	2,10	3,3	5,67
120	11,34	8 24	2,05	4,23	3,3	6,9
135	13,01	10,10	3,11	4,67	4,81	7,6
150	13,80	10,32	3,62	5.01	5,16	8'25
165	13,91	10,32	4,01	5,33	6,14	9,04
180	14,4	10,32	4,49	5,33	6,68	9,04
195	14,4	10,32	4,49	5,33	6,68	9,04
220	14,4	10,32	4,49	5,33	6,68	9,04
240	14.4	10,32	4,49	5,33	6,68	9,04
260	14,4	10,32	4 49	5,33	6,68	9.04
280	14,4	10,32	4,49	5.33	6,68	9,04

Da questi valori furono poi costruite le curve di disidratazione ponendo sulle ascisse le temperature e sulle ordinate le molecole d'acque eliminate.

Risulta in modo evidente dal diagramma che le molecole di acqua contenute nei diversi composti vengono eliminate secondo due leggi diverse. Per ogni curva si può infatti osservare un primo tratto obliquo sull'asse delle ascisse che va circa dai 25 ai 50 gradi a seconda del composto, e che rappresenta la legge secondo la quale vengono eliminate le molecole di acque di cristallizzazione. Segue poi un tratto parallelo alle ascisse durante il quale non si ha perdita d'acqua; questo tratto che va circa sino ai 100 gradi, dimostra come alle temperature comprese tra circa 50 e circa 100 gradi l'acqua di cristallizzazione sia stata completamente eliminata e la tensione di vapore delle molecole di acqua di costituzione sia talmente piccola che praticamente la perdita in peso è incommensurabile. (I composti stettero nel termostato a temperature crescenti fra 50 e 100° per circa 150 ore senza perdere in peso).

Per temperature superiori comincia l'eliminazione dell'acqua costitutivamente legata, la curva prende di nuovo un andamento ascendente. Infine si osserva un nuovo tratto orizzontale che ci dimostra come tutta l'acqua contenuta nel sale sia stata completamente eliminata.

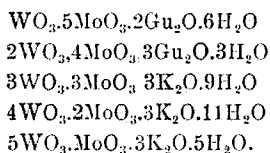
Determinazione del P_H.

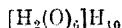
Di capitale interesse per lo studio della costituzione di questi composti è la determinazione della loro acidità. I metodi comuni dell'acidimetria sono però senz'altro da scartarsi inquantochè per aggiunta di alcali si decompone il sale e si sposta quindi l'equilibrio. Un metodo invece che ci permette di determinare l'acidità dei vari composti senza agire chimicamente su di essi è il metodo potenziometrico.

Per l'esperienza mi sono servito di un comune potenziometro con elettrodo a idrogeno, e usando come strumento di zero un elettrometro capillare. Ho preparato delle soluzioni dei sali centesimo normali rispetto all' H (in base alle formole di cui parlerò fra breve), Esse davano luogo a forze elettrometriche uguali fra loro ed uguali a quella data da una soluzione centesimo normale di acido solforico esattamente controllata.

In base ai risultati analitici e alle misure sopra esposti si può tentare l'interpretazione della costituzione del molibdovolframati.

Cominciamo col considerare i seguenti, già descritti e che all'analisi hanno risultato avere la seguente formula bruta:

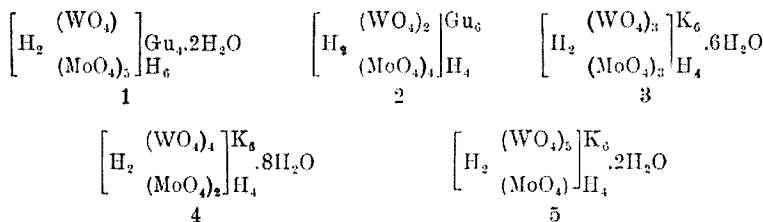
$$WO_3.5MoO_3.2Gu_2O.6H_2O$$
$$2WO_3,4MoO_3.3Gu_2O.3H_2O$$
$$3WO_3.3MoO_3\ 3K_2O.9H_2O$$
$$4WO_3.2MoO_3.3K_2O.11H_2O$$
$$5WO_3.MoO_3.3K_2O.5H_2O.$$

Se noi riprendiamo in considerazione l'acido acquico:

$$[H_2(O)_6]H_{10}$$

e sostituiamo i sei atomi dì ossigeno con altrettanti gruppi MoO_4 e WO_4 e parte degli atomi di idrogeno extracoordinati con atomi di potassio o molecole di guanidina, noi possiamo dare ai composti sopra elencati le seguenti formule di costituzione:

$$\left[H_2 \begin{matrix}(WO_4)\\(MoO_4)_5\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_4.2H_2O\\H_6\end{matrix} \quad \left[H_2 \begin{matrix}(WO_4)_2\\(MoO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix} \quad \left[H_2 \begin{matrix}(WO_4)_3\\(MoO_4)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}.6H_2O$$

1 2 3

$$\left[H_2 \begin{matrix}(WO_4)_4\\(MoO_4)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}.8H_2O \quad \left[H_2 \begin{matrix}(WO_4)_5\\(MoO_4)\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}.2H_2O$$

4 5

Se osserviamo le curve di disidratazione di questi composti si ottiene una conferma molto evidente all'ipotesi di questa costituzione. Il primc tratto alle curve ci indica le diverse molecole di acqua di cristallizzazione che essi contengono, il secondo tratto ascendente, dopo l'arresto, dimostra invece, come questi composti posseggono tre molecole di acqua di costituzione, e tre sono infatti le molecole di acqua nelle formole sopra esposte.

Se osserviamo gli ultimi 5 di questi composti si vede come dei 6 idrogeni provenienti da questa acqua, due si trovano nell'interno del complesso con la funzione di coordinanti e 4 invece sono extracoordinanti e quindi parzialmente ionizzabili, i valori potenziometrici eseguiti sopra le soluzioni normalecentesime (dividendo il peso molecolare per 400) di questi composti, hanno dato valori identici ad una soluzione normale centesima di acido solforico rigorosamente controllata.

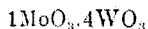
Dallo schema esposto poco prima, risulta che la costituzione di questi composti è molto simile a quella dei paramolibdati e paravolframati:

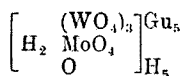
$$\left[H_2 \, (MoO_4)_6 \right]^x \qquad \left[H_2 \begin{matrix} (WO_4)_5 \\ O \end{matrix} \right]^x$$

e allora si può immaginare che il composto 1 sia, per es., derivato dal paramolibdato per sostituzione di un aggruppamento MoO_4 con un aggruppamento WO_4 ed ecco allora come la grande analogia che passa fra gli acidi molibdico e volframico possa essere di sussidio alla interpretazione di questi composti. Non è vero quindi che nel reticolo cristallino avvenga la sostituzione isomorfica dei polimolibdati con polivolframati, bensì nella molecolo gli aggruppamenti WO_4 possono essere sostituiti con aggruppamenti MoO_4.

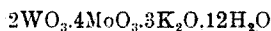
Tale costituzione può essere più o meno grande e quindi più o mene saranno gli aggruppamenti MoO_4 rispetto a quelli WO_4.

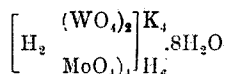
Bisogna inoltre osservare come i paravolframati non sono perfettamente analoghi ai paramolibdati inquautochè dei 6 atomi di ossigeno solo 3 sono sostituiti ed uno è ancora libero, se noi consideriamo il sistema dei sali di guanidina non si riesce ad ottenere un composto il quale contenga per una molecola di MoO_4 5 molecole di WO_4, il prodotto più ricco di anidride volframica che nelle condizioni sperimentali da me eseguite, si possa ottenere, contiene i due acidi nel rapporto

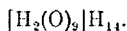
$$1MoO_3.4WO_3$$

a questo prodotto si deve dare quindi una formula analoga a quella dei volframati e cioè:

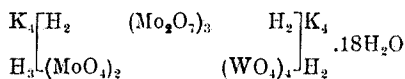
$$\left[H_2 \begin{matrix}(WO_4)_3\\ MoO_4\\ O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_5\\ \\ H_5\end{matrix}$$

un paravolframato cioè nel quale un raggruppamento WO_4 è stato sostituito da un aggruppamento MoO_4.

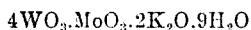
Prendiamo ora in considerazione il composto 1 dei sali potassici di formula:

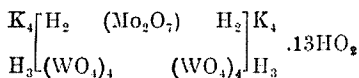
$$2WO_3.4MoO_3.3K_2O.12H_2O$$

dalla curva di disidratazione di questo sale risulta che esso possiede solo deu molecole e mezzo di acqua di costituzione mentre che per una formula analoga alle precedenti:

$$\left[H_2 \begin{matrix}(WO_4)_2\\ \\ MoO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\ \\ H_6\end{matrix}.8H_2O$$

occorrerebbero 4 molecole. Bisogna immaginare allora che questo composto derivi da un acido acquico più complesso:

$$[H_2(O)_9]H_{14}.$$

ed abbia quindi la seguente formula:

$$\begin{matrix}K_4\\ H_3\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2 & (Mo_2O_7)_3 & H_2\\ (MoO_4)_2 & & (WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\ H_2\end{matrix}.18H_2O$$

In questo modo i valori dell'acqua di costituzione sono perfettamente concordanti. In modo perfettamente analogo possiamo spiegare la formula del composto:

$$4WO_3.MoO_3.2K_2O.9H_2O$$

il quale possiede pure due molecole e mezzo di acqua di costituzione:

$$\begin{matrix}K_4\\ H_3\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2 & (Mo_2O_7) & H_2\\ (WO_4)_4 & & (WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\ H_3\end{matrix}.13HO_2$$

Queste formule ricevono la loro conferma anche nella misura della grandezza molecolare. Ho eseguito la misura del peso molecolare apparente col metodo crioscopico per tutti i sali potassici essendo questi i più solubil.

Mentre per i sali della prima serie ho ottenuto valori oscillanti fra 270 e 340 per questi ultimi ho ottenuto i valori di 496 e 501, che dimostrano una maggiore grandezza molecolare.

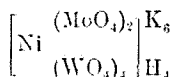
Anche al composto 7 dei sali potassici appartiene una formola analogamente complessa.

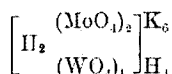
Il nome di molibdovolframati che ho dato sino ad ora ai composti da me preparati mi sembra dopo queste considerazioni insufficiente a dare l'idea esatta della natura di tali composti. Considerando quindi come gli aggruppamenti anionogeni MoO_4 e WO_4 siano coordinati dai due atomi di idrogeno dell'acido acquico o chiamiamo tali composti *idrogeno-molibdovolframati*, o perseguendo la nomenclatura del Rosenheim molibdovolframoacquati.

Che siano i due atomi di idrogeno a coordinare, oltre che da tutte le considerazioni fatte fino ad orai risulta molto evidentemente dal fatto che essi possono venir sostituiti da un metallo bivalente come, per es., il nichel, il cobalto e il manganese. Se si tratta la soluzione concentrata di un idrogeno molibdovolframato con cloruro di nichel si separano dei prodotti celesti cristallini, il colore dei quali è sufficiente a dimostrare come l'atomo di nichel sia celato nella molecola complessa. Così i mangano-sali sono gialli e i cobalto-sali rosso-scuri.

Assai interessante sarebbe il poter studiare accuratamente queste numerose serie di composti; tale studio è però assai complicato da un fatto che si verifica generalmente per quasi tutti gli eteropoliacidi a tre componenti e cioè i vari prodotti capostipiti sono tra di loro isomorfi ed è assai difficile il poterli isolare. In ogni modo occorrerebbe per ciò uno studio sistematico e completo, mentre io mi sono limitato a prepararne qualcheduno tanto perchè si potessero servire allo studio indiretto della costituzione degli idrogeno-composti.

Col nichel sono, per es., riuscito ad ottenere mediante numerose cristallizzazioni frazionate un bel prodotto celeste cristallino della seguente formula:

$$\left[Ni \begin{matrix} (MoO_4)_2 \\ (WO_4)_4 \end{matrix}\right] \begin{matrix} K_6 \\ H_4 \end{matrix}$$

perfettamente analogo e forse isomorfo col composto:

$$\left[H_2 \begin{matrix} (MoO_4)_2 \\ (WO_4)_4 \end{matrix} \right] \begin{matrix} K_6 \\ H_4 \end{matrix}$$

dico forse isomorfo perchè dalla stessa soluzione si sono separati prodotti più ricchi e prodotti meno ricchi di nichel, e ciò mi faceva supporre che si trattasse di miscele isomorfe di idrogeno- e nichel-sali.

Quest'ultima considerazione ha però il solo valore di ipotesi inquantochè non è sufficientemente appoggiata da dati sperimentali.

Il nichelo-sale di cui ho sopra parlato per riscaldamento al disopra di 100^0 perde l'acqua di costituzione e diventa giallo, da tale determinazione risulta come in esso sia contenuta una molecola meno d'acqua che non nell'idrogeno-sale e ciò si spiega perfettamente considerando come tale molecola sia stata sostituita da una di ossido di nichel.

* * *

Nelle seguenti Tabelle sono riassunti i vari composti ottenuti e le concentrazioni delle soluzioni dalle quali si separano. Da esse risultano quindi anche i campi di esistenza dei vari composti che, mentre per alcuni sono assai limitati, per altri sono estesissimi.

Sali di potassio.

Preparaz.	Concentraz. Mol. WO_3	Mol. MoO_3	I. PRODOTTO	II. PRODOTTO
1	1	3	$\left[H_2\ (MoO_4)_6\right]\begin{matrix}K_6\\K_4\end{matrix}$	$\left[H_2\ (MoO_4)_6\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}$
2	2	5	$\begin{matrix}K_4\\H_3\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2\ (Mo_2O_7)_3\ H_2\\(WO_4)_4\ (MoO_4)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\H_3\end{matrix}$	$\begin{matrix}K_4\\H_5\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2\ (Mo_2O_7)_3\ H_2\\(WO_4)_4\ (MoO_4)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\H_3\end{matrix}$
3	1	2	$\begin{matrix}K_4\\K_4\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2\ (Mo_2O_7)_3\ H_2\\(WO_4)_4\ (MoO_4)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\K_3\end{matrix}$	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_2\\(MoO_4)_3\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\H_4\end{matrix}$
4	2	3	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_2\\(MoO_4)_3\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\H_6\end{matrix}$	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_2\\(MoO_4)_3\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\H_6\end{matrix}$
5	3	4	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_3\\(MoO_4)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_3\\(MoO_4)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}$
6	4	5	$\left[H_2\ \begin{matrix}WO_4)_3\\(MoO_4)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_3\\(MoO_4)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}$
7	1	1	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_3\\(MoO_4)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_5\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_3\\(MoO_4)_3\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}$
8	5	4	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_5\\(MoO_4)\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_3\\(MoO_4)\\O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\H_6\end{matrix}$
9	4	3	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_5\\(MoO_4)\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_4\\(MoO_4)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}$
10	3	2	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_5\\(MoO_4)\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2\ \begin{matrix}(WO_4)_4\\(MoO_4)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_6\\H_4\end{matrix}$
11	2	1	$\begin{matrix}K_5\\H_4\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2\ (MoO_4)\ H_2\\(WO_4)_5\ (WO_4)_5\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_5\\H_4\end{matrix}$	$\begin{matrix}K_4\\H_3\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2\ (Mo_2O_7)\ H_2\\(WO_4)_4\ (WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\H_3\end{matrix}$
12	5	2	$\begin{matrix}K_5\\H_4\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2\ (MoO_4)\ H_2\\(WO_4)_5\ (WO_4)_5\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_5\\H_4\end{matrix}$	$\begin{matrix}K_4\\H_3\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2\ (Mo_2O_7)\ H_2\\(WO_4)_4\ (WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\H_3\end{matrix}$
18	3	1	$\begin{matrix}K_5\\H_4\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2\ (MoO_4)\ H_2\\(WO_4)_5\ (WO_4)_5\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_5\\H_4\end{matrix}$	$\begin{matrix}K_4\\H_3\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2\ (Mo_2O_7)\ H_6\\(WO_4)_4\ (WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}K_4\\H_3\end{matrix}$

Sali di guanidina.

Preparaz.	Concentraz. Mol. WO_3	Concentraz. Mol. MoO_3	I. PRODOTTO	II. PRODOTTO
1	1	4	$\left[H_2 \begin{matrix}(Mo_2O_7)_5\\(WO_4)\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(Mo_2O_7)_5\\(WO_4)\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$
2	1	3	$\left[H_2 \begin{matrix}(Mo_2O_7)_5\\(WO_4)\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_4\\H_6\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_5\\(WO_4)_4\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_5\\H_5\end{matrix}$
3	2	5	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_4\\(WO_4)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_4\\(WO_4)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$
4	1	2	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_3\\(WO_4)_2\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_5\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_3\\(WO_4)_2\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_5\\H_5\end{matrix}$
5	2	3	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_3\\(WO_4)_2\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_5\\H_5\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_3\\(WO_4)_3\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_5\\H_5\end{matrix}$
6	3	4	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_3\\(WO_4)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_3\\(WO_4)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$
7	4	5	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_3\\(WO_4)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_3\\(WO_4)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$
8	1	1	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_2\\(WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_2\\(WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$
9	5	4	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_2\\(WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_2\\(WO_4)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$
10	4	3	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_2\\(WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_2\\(WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$
11	3	2	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_2\\(WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_2\\(WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$
12	2	1	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)_2\\(WO_4)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)\\(WO_4)_4\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_5\\H_5\end{matrix}$
13	5	3	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)\\(WO_4)_4\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_6\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)\\(WO_4)_4\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_5\\H_5\end{matrix}$
14	3	1	$\left[H_2 \begin{matrix}(WO_4)_5\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_5\\H_4\end{matrix}$	$\left[H_2 \begin{matrix}(MoO_4)\\(WO_4)_4\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Gu_5\\H_5\end{matrix}$

Firenze. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Maggio 1926.

FERNANDES L. — Sopra la valenza di coordinazione di due gruppi ossidrili in posizione orto. — Nota III. Complessi polifenolici delle terre rare.

In precedenti note ([1]) ho studiato dettagliatamente i composti che si originano per azione di sostanze organiche pluriossidrilate sopra ossidi metallici e anidridi acide, ed ho notato come sia necessario che la sostanza organica contenga almeno due ossidrili in posizione orto perchè si esplichino quelle forze di coordinazione necessarie alla genesi del complesso. In un altra nota successiva ([2]) nella quale descrivevo una sensibile reazione del cerio ho accennato al fatto che anche gli elementi delle terre rare e in particolare le terre ceriche possono dar luogo a complessi dello stesso tipo. Io ritengo questo comportamento non privo d'interesse inquantochè non si conoscevano sino ad oggi composti di ordine superiore nei quali un elemento delle terre rare trivalenti fungesse da atomo centrale.

Gli elementi che generalmente dànno luogo alla formazione di questi composti, con polifenoli, e in generale a qualsiasi tipo di complesso, sono elementi relativamente non troppo basici. L'Urbain nel suo classico trattato sopra i complessi inorganici considera elementi fortemente basici e quindi incapaci di dar luogo a complessi, gli elementi alcalini, gli alcalino-terrosi e le terre rare. Possiamo quindi ammettere che quest'ultime, che fra gli elementi sopranominati sono i meno basici, costituiscano un caso limite e possano quindi in particolarissime condizioni, esplicare un potere coordinativo.

Se ad una soluzione di un sale di un elemento delle terre rare si aggiunge della pirocatechina (in modo perfettamente analogo reagisce il pirogallolo) e poi si alcalinizza con un idrato alcalino e con ammoniaca, si ottiene un precipitato fioccoso o polverulento a seconda dell'elemento preso in considerazione.

Questo precipitato è costituito da un composto elettrolicamente quasi neutro, tanto è vero che presenta comportamento anfotero essendo solubile tanto negli acidi che nelle basi forti.

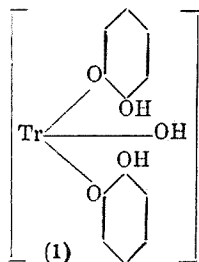
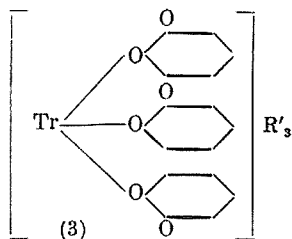
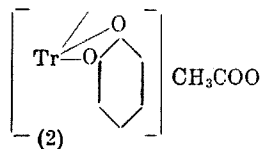
([1]) Rend. Acc. Lincei, p. 439 (1925); questa Gazzetta, 55, 424 (1925); 56 (1926).
([2]) Questa Gazzetta 55, 616 (1925).

A tale composto spetta la formula (1).

Se noi trattiamo questo composto con un acido debole, per esempio acido acetico, esso si scioglie facimente e dalla soluzione per raffreddamento si separa un prodotto bianco cristallino di formula (2) se invece il prodotto I lo si scioglie in alcali caustico o in casi particolari, in ammoniaca, il radicale complesso funge da acido ed abbiamo (3):

(1) [Tr(O-C₆H₄-OH)(OH)(O-C₆H₄-OH)]

(2) [Tr(O₂C₆H₄)] CH₃COO

(3) [Tr(O-C₆H₄-O)₃] R'₃

Tr=Ce.La.Pr.Nd

R'=K.Na.NH₄

Quando nella molecola complessa entra un solo radicale fenolico, e questo avviene in soluzione acida, l'aggruppamento funge da base, essendo l'alcanilità del cerio solo parzialmente neutralizzata, e si formano composti del tipo 2, quando invece entrano due molecole di fenolo, il radicale complesso è neutro e quindi indissociato.

Quando infine entrano tre radicali felnolici il complesso manifesta proprietà acide e viene quindi salificato dall'elemento alcalino. Questo è il comportamento di questi composti nelle condizioni di esperienze sopra riferite; variando però le condizioni, cioè i metodi di preparazione e le concentrazioni, si può arrivare anche a composti diversi, ma non credo opportuno riferirmi ad essi nella presente nota.

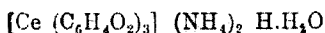
I prodotti del tipo 2 e 3 sono generalmente assai stabili, mentre che i composti neutri si decompongono con facilità e violentemente.

Messi in stufa ad acqua alla temperatura 90°, esplosero violentemente; all'aria si ossidano spontaneamente con sviluppo di calore.

I praseodimio, neodimio, e lantanio si comportano in modo del tutto analogo mentre che il cerio ha un comportamento caratteristico.

In primo luogo i sali di cerio, sia colla pirocatechina che col pirogallolo sono intensamente colorati in violetto, mentre che i corrispondenti sali delle altre terre sono bianchi, inoltre l'idrato di pirocatechincerio a differenza degli altri si scioglie nell'ammoniaca concen-

trata con intensissima colorazione viola, e per l'ebolizione di questa soluzione si separa il composto:

$$[Ce\ (C_6H_4O_2)_3]\ (NH_4)_2\ H.H_4O$$

sotto forma di un bellissimo prodotto cristallino lucente viola scuro.

Io credo che studiando le condizioni necessarie ci si possa servire di queste reazioni quali metodi di frazionamento di alcune terre.

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione dei sali-neutri

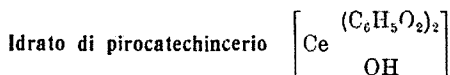
I sali neutri, come ho già accennato, si preparano alcalinizando con ammoniaca una soluzione contenente il nitrato della terra, in presenza di un eccesso di fenolo.

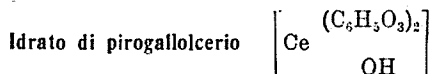
Il precipitato così ottenuto veniva spremuto, lavato con acqua, alcool ed etere e seccato quindi in essicatore nel vuoto su anidride fosforica

A tutti spettano le seguenti formule generali:

$$\left[Tr \begin{matrix} (C_6H_5O_2)_2 \\ OH \end{matrix}\right] \qquad \left[Tr \begin{matrix} (C_6H_5O_3)_2 \\ OH \end{matrix}\right]$$

L'analisi fu eseguita dosando la terra per arroventamento del sale ed eseguendo sopra un altro campione, la combustione.

Idrato di pirocatechincerio $\left[Ce \begin{matrix} (C_6H_5O_2)_2 \\ OH \end{matrix}\right]$

trov. %: Ce 37,25; C 38,30.
calc. : 37,41; 38,36.

Idrato di pirogallolcerio $\left[Ce \begin{matrix} (C_6H_5O_3)_2 \\ OH \end{matrix}\right]$

trov. %: Ce 34,26; C 35,20.
calc. : 34,43; 35,35.

Idrato di pirocatechinlantanio $\left[La \begin{matrix} (C_6H_5O_2)_2 \\ OH \end{matrix}\right]$

trov. %: La 37,0; C 38,67.
calc. : 37,18; 38,49.

Idrato di pirogallollantanio $\left[La \begin{matrix} (C_6H_5O_3)_2 \\ OH \end{matrix}\right]$

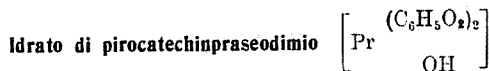
trov. %: La 34,60; C 34,20.
calc. : 34,25; 35,46.

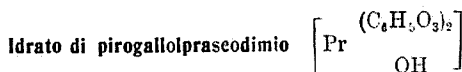
Idrato di pirocatechinneodimio $\left[Nd \begin{matrix} (C_6H_5O_2)_2 \\ OH \end{matrix}\right]$

trov. %: Nd 37,85; C 37,90.
calc. : 38.03; 37,97.

Idrato di pirogallolneodimio $\left[Nd \begin{matrix} (C_6H_5O_3)_2 \\ OH \end{matrix}\right]$

trov. %: Nd 35,22; C 34,85.
calc. : 35,07; 35,00.

Idrato di pirocatechinpraseodimio $\left[Pr \begin{matrix} (C_6H_5O_2)_2 \\ OH \end{matrix}\right]$

trov. %: Pr 37,5; C 38,4.
calc. : 37,2, 38,29.

Idrato di pirogallolpraseodimio $\left[Pr \begin{matrix} (C_6H_5O_3)_2 \\ OH \end{matrix}\right]$

trov. %: Pr. 34,5; C 35,4.
calc. : 34,53; 35,29.

Acetati.

Gli acetati della base metallorganica furono preparati sciogliendo la base stessa in acido acetico diluito, e poi concetrando a bagnomaria; per raffreddamento si separarono dei prodotti cristallini bianchi assai più stabili dei prodotti neutri. Lasciati lungamente all'aria però anche essi imbruniscono per leggiera ossidazione.

L'analisi fu condotta in modo analogo ai precedenti e di più fu dosata l'acqua sopra un campione a parte, portando il sale a peso costante a 100°.

Acetato di pirocatechincerio $[Ce\ (C_6H_4O_2)]\ CH_3COO.\ 4H_2O$

trov. °/₀ Ce 37,10; C 25.20; H_2O 18,95.
calc. 36,96; 25,31; 19,05.

Acetato di piragallolcerio $[Ce\ (C_6H_4O_3)]\ CH_3COO.\ 4H_2O$

trov. °/₀: Ce 35,40; C 24,70; H_2O 18,35.
calc. : 35,47; 24,39; 18,23.

Acetato di pirocatechinlantonio $[La\ (C_6H_4O_2)]\ CH_3COO.\ 4H_2O$

trov. °/₀: La 36,70; C 55,35; H_2O 19.00.
calc. : 36,75; 25,38; 19.05.

Acetato di pirogallollantanio $[La\ (C_6H_4O_3)]\ CH_3COO.\ 4H_2O$

trov. °/₀: La 35,07; C 24,40; H_2O 18,35.
calc. : 35,07; 24,40; H_2O 18,35.

Acetato di pirocatechinneodimio $[Nd\ (C_6H_4O_2)]\ CH_3COO.\ 4H_2O$

trov. °/₀: Nd 37,60; C 25,04; H_2O 18,95.
calc. : 37,63; 25.00; 18.80.

Acetato di pirogallolneodimio [Nd $(C_6H_4O_3)$] CH_3COO. $4H_2O$

trov. %: Nd 36,10; C 24,00; H_2O 18,20.
calc. %: 36,13; 24,04; 18,05.

Acetato di pirocatechinpraseodimio [Nd $C_6H_4O_2$)] CH_3COO. $4H_2O$

trov. %: Pr 37.15; C 25,40; H_2O 19,00.
calc. %: 37,08; 25,27; 18,97.

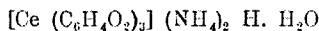
Acetato di pirogallolpraseodimio [Pr $(C_6H_4O_2)$] CH_3COO. $4H_2O$.

trov %: Pr 35,30; C 25,00; H_2O 18,60.
calc %: 35,38; 24,81; 18,19.

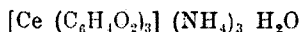
SALI D'AMMONIO

Tutti i composti del tipo I sono, come già ho detto, solubili negli idrati alcalini, però la separazione del sale alcalino è praticamente quasi impossibile perchè il fenolo in soluzione alcalina si ossida e poi per evaporazione della soluzione non si ottengono composti cristallizzati. Mi sono limitato quindi allo studio del sale di ammonio dell'acido pirocatecinceroso essendo questo un prodotto ben cristallizzato.

Per la preparazione di questo composto 10 gr. di nitrato di cerio furono sciolti in poca acqua e poi addizionati di un eccesso di pirocatechina, a questa soluzione vennero aggiunti circa 500 cc. di ammoniaca e fu lasciato decantare. Dopo qualche ora fu filtrato e la soluzione svaporata a bagnomarta, si separò un bellissimo prodotto cristallino lucente di colore violetto intenso, della seguente composizione:

$$[Ce (C_6H_4O_2)_3] (NH_4)_2 H. H_2O$$

All'analisi dette questi risultati:
trov. %: Ce 27,20; C 41,40; H_2O 3,45; NH_3 6,90.
calc. : 27,00; 41,59; 3,47; 6,64.

Se la soluzione ammoniacale si concentra lentamente e a debole calore, si separa un prodolto microcristallino viola, assai più chiaro del precedente, nel quale i tre atomi di idrogeno sono tutti sostituiti da molecole di ammoniaca.

$$[Ce\ (C_6H_4O_2)_3]\ (NH_4)_3\ H_2O$$

Firenze. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Maggio 1926.

ROLLA Luigi e FERNANDES Lorenzo. — **Ricerche sopra l'elemento a numero atomico 61.** - (Nota II).

In una nota precedente (¹), abbiamo brevemente esposto alcuni risultati delle nostre ricerche sopra l'elemento a numero atomico 61.

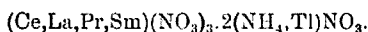
Nel presente lavoro, riportiamo i dettagli sperimentali riguardanti sopratutto i metodi che ci hanno servito per il frazionamento e il procedere di questo.

* * *

Il nitrato di didimio commerciale, proveniente dall'attacco delle sabbie monazitiche del Brasile e contenente oltre alle terre didimiche forti quantità di lantanio, un poco di cerio e di terre ittriche, fu sciolto in acqua bollente e alla soluzione venne aggiunto, in leggero eccesso, nitrato di ammonio e nitrato di tallio in quantità quasi uguali stechiometricamente. La soluzione, venne poi acidulata con acido nitrico per impedire l' idrolisi. Questa soluzione contenuta in un grosso capsulone di porcellana, fu lasciata in riposo durante una notte perchè si raffreddasse lentamente: al mattino fu trovata in seno al liquido una massa cristallina formata di lamelle sottilissime trasparenti e di notevole superficie.

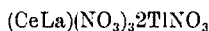
(¹) Questa Gazzetta, 56, VII, 535 (1926).

Questa massa, spremuta alla pompa mediante un grosso imbuto di porcellana e leggermente lavata con acqua gelata, apparve di color verde chiaro sporco. Tale colorazione fu già sufficiente per farci comprendere il grande vantaggio che si era ottenuto sugli altri metodi. Col metodo di Auer von Welsbach, che senza dubbio fra i numerosi metodi finora proposti è il migliore, si comincia a notare una differenza di colore fra le frazioni di testa e quelle di coda, solo almeno dopo 5 serie di cristallizzazioni. L'acqua madre venne ulteriormente evaporata e si ottenne così una seconda cristallizzazione colorata in rosa; proseguendo, successivamente si ottennero altre quattro cristallizzazioni e un'acqua madre dello stesso color rosso. Con queste frazioni iniziammo la cristallizzazione frazionata seguendo lo schema annesso (vedi fig. 1). Come abbiamo già visto la cristallizzazione veniva eseguita sui composti:

$$(Ce,La,Pr,Sm)(NO_3)_3.2(NH_4,Tl)NO_3.$$

Man mano però che la cristallizzazione procedeva si poteva notare che le frazioni di testa andavano sempre arricchendosi di tallio mentre quelle di coda si arricchivano in ammonio; si tendeva quindi ad avere da un lato i sali doppi col tallio, dall'altro i sali doppi coll'ammonio.

Contemporaneamente, durante la cristallizzazione, le teste si arricchivano delle terre meno solubili, in particolare le terre venivano distribuite secondo la loro solubilità nel seguente modo: Ce,La,Pr,Nd,Sm.

Se si fosse quindi seguito a lungo il frazionamento senza cambiare le condizioni di concentrazione relative (NH_4—Tl), si sarebbe teoricamente potuti arrivare ad avere nelle teste i nitrati doppi:

$$(CeLa)(NO_3)_3 2TlNO_3$$

e nelle code $(NdSm)(NO_3)_3.2NH_4NO_3$, mentre che nelle frazioni medie vi sarebbe stato il praseodimio.

In realtà questo separarsi del tallio dell'ammonio apportava un gran vantaggio al frazionamento perchè mentre il sale doppio del tallio col cerio, lantanio e praseodimio è assai stabile, quelli col neodimio e samario non sono stati nemmeno descritti nella letteratura, data la loro instabilità. Il tallio quindi passando in testa aveva tendenza a trascinare quelle terre il cui sale doppio è maggiormente stabile e contemporaneamente è meno solubile. Nella contemporaneità di queste particolari condizioni va ricercato il grande vantaggio che abbiamo risentito nella prima parte del frazionamento col nostro metodo.

Dopo 5 serie di cristallizzazioni, lo spettro di assorbimento delle teste (crist. 43,), non dava nessun apparente vantaggio sopra lo spettro del materiale di partenza, lo spettro (vedi fig. 2) della coda invece (fraz. 61) mostrava un evidente indebolimento delle righe del praseodimio, in particolar modo la linea $\mu\mu=444$ era assai diminuita d'intensità. Dopo altre 4 serie nello spettro delle teste si cominciava a notare una sensibile diminuzione nella intensità delle righe del neodimio. Alla frazione 88ª cominciavamo a vedere separarsi dei cristalli bianchi che non davano più spettri di assorbimento e contenevano nitrato di tallio misto a nitrato doppio di tallio e lantanio. Contemporaneamente, siccome le code cominciavano a cristallizzare con maggior difficoltà, si aggiunse ad esse il nitrato di tallio separato dalle teste previa completa eliminazione di qualsiasi traccia di terra. Proseguendo il frazionamento ogni due o tre serie di cristallizzazioni si eliminavano, dalle teste, delle frazioni costituite quasi esclusivamente da lantanio puro: questa eliminazione che, come poi vedremo, seguita ancora per numerose serie, ha dato luogo ad un prodotto che, con tre o quattro successive cristallizzazioni, ci ha procurato una quantità ingente di lantanio completamente esente di praseodimio e neodimio e contenente tracce di cerio che furono poi eliminate con altri metodi. Dopo circa 150 cristallizzazioni, le teste e le code davano uno spettro nel quale si vedeva chiaramente il forte progresso ottenuto nel frazionamento.

Fintanto che il materiale sul quale si lavorava era di grossolana purezza e piccola era la differenza fra la composizione delle varie frazioni, il controllo veniva eseguito solo ogni due o tre serie; quando però cominciammo ad avere un materiale più puro, bisognò prestare molta attenzione nel riunire le varie frazioni e, per non inquinare frazioni più pure rispetto ad un elemento con frazioni ricche di un altro, siamo stati costretti ad esaminare allo spettroscopio frazione per frazione in modo da riunire queste, non secondo uno schema preordinato, ma a seconda della loro purezza. Nello schema allegato si può infatti osservare come, qualche volta, si era costretti a modificare l'andamento dello schema stesso, a saltare delle frazioni o addirittura delle intere serie.

Inoltre, perchè durante la manualità della cristallizzazione non venisse per errore, o per insufficiente lavaggio dei recipienti, inquinata qualche frazione, scindemmo il frazionamento in due parti, sulle quali venne a parte proseguito il frazionamento. Le frazioni 139, 140, 141, 142, 143, dettero luogo ad un nuovo ramo dello schema generale (ramo *B*). Con esso venne proseguito il frazionamento fino alla frazione 544. Dalle teste ve-

Fig. 1.

Spettri d'Assorbimento

Nd Pr Nd Nd Nd Nd Pr Nd Pr Nd Pr Nd

Pr

Nd

6
1
14
14
20
21
22
24
24
X
XXIX

590 481 469 444

575 512 520 511 477 469 428

niva successivamente tolto il lantanio, e le code, prima verdastre alla 281ª cristallizzazione, cominciavano a diventare rosse per l'aumento della concentrazione del neodimio. Queste code venivano allora aggiunte alle teste dell'altro gruppo di frazioni. La 281 venne unita con la 1505, la 401 con la 1334, la 443 e la 460 con la 1357, la 499 con la 1269. Il criterio secondo il quale si riunivano queste frazioni era basato unicamente sull'esame spettroscopico.

Alla 24ª serie del ramo *A*, le code estreme cominciavano ad essere incristallizzabili, il lantanio era stato completamente eliminato ed il praseodimio era fortemente impoverito (vedi spettro frazione 1429). D'altra parte era necessario ancora un forte numero di cristallizzazioni, perchè le ultime tracce sono le più difficili ad essere eliminate. Trasformammo allora le frazioni 1427-1428-1429 in nitrati doppi col magnesio e su di esse iniziammo un frazionamento a parte (ramo *C*).

La cristallizzazione venne così proseguita su tre rami a parte: nei rami *A* e *B* coi nitrati doppi di tallio e ammonio e nel ramo *C* coi nitrati doppi di magnesio. Nel ramo *A* si aveva un continuo eliminarsi di lantanio dalle teste e di neodimio dalle code e un progressivo arricchimento in praseodimio. Nel ramo *A* che conteneva le frazioni di mezzo e quindi le più impure, avveniva il frazionamento grossolano del materiale e le frazioni servivano poi, quelle di testa, per il ramo *B*, quelle di coda per il ramo C. Quando infatti si ottenevano delle code sufficentemente ricche in neodimio si passavano alle teste del ramo C. La frazione 1575 venne unita alla 2135, la 1622 alla 2176, e infine la 1645 alla 2200.

Dopo alcune serie del ramo C cominciavano a separarsi delle code contenenti samario e piccole quantità di neodimio e terre ittriche; queste code venivano man mano eliminate e sopra esse venne poi eseguito un frazionamento a parte (frazioni 2051-2057-2148-2189-2225 2240-2311-2362-2403-2440).

Dopo 50 serie del frazionamento *B*, le tre frazioni di testa erano esenti di neodimio: esse vennero allora frazionate a parte per separare da esse il lantanio (ramo *D*). Dopo circa altre 10 serie, dalle teste venne man mano eliminato dall'altro lantanio e le code servirono a costituire un altro ramo (ramo *E*). Con altre 15 serie, si ottenne una coda (frazione 821) che conteneva praseodimio purissimo esente di neodimio e di lantanio.

Questa frazione era però molto scarsa (ricavammo da essa 10 gr. di ossido di praseodimio Pr_4O_7): proseguimmo quindi a frazionare per ricavare il praseodimio proveniente anche dagli altri rami del frazio-

niva successivamente tolto il lantanio, e le code, prima verdastre alla 281ª cristallizzazione, cominciavano a diventare rosse per l'aumento della concentrazione del neodimio. Queste code venivano allora aggiunte alle teste dell'altro gruppo di frazioni. La 281 venne unita con la 1505, la 401 con la 1334, la 443 e la 460 con la 1357, la 499 con la 1269. Il criterio secondo il quale si riunivano queste frazioni era basato unicamente sull'esame spettroscopico.

Alla 24ª serie del ramo *A*, le code estreme cominciavano ad essere incristallizzabili, il lantanio era stato completamente eliminato ed il praseodimio era fortemente impoverito (vedi spettro frazione 1429). D'altra parte era necessario ancora un forte numero di cristallizzazioni, perchè le ultime tracce sono le più difficili ad essere eliminate. Trasformammo allora le frazioni 1427-1428-1429 in nitrati doppi col magnesio e su di esse iniziammo un frazionamento a parte (ramo *C*).

La cristallizzazione venne così proseguita su tre rami a parte: nei rami *A* e *B* coi nitrati doppi di tallio e ammonio e nel ramo *C* coi nitrati doppi di magnesio. Nel ramo *A* si aveva un continuo eliminarsi di lantanio dalle teste e di neodimio dalle code e un progressivo arricchimento in praseodimio. Nel ramo *A* che conteneva le frazioni di mezzo e quindi le più impure, avveniva il frazionamento grossolano del materiale e le frazioni servivano poi, quelle di testa, per il ramo *B*, quelle di coda per il ramo C. Quando infatti si ottenevano delle code sufficentemente ricche in neodimio si passavano alle teste del ramo C. La frazione 1575 venne unita alla 2135, la 1622 alla 2176, e infine la 1645 alla 2200.

Dopo alcune serie del ramo C cominciavano a separarsi delle code contenenti samario e piccole quantità di neodimio e terre ittriche; queste code venivano man mano eliminate e sopra esse venne poi eseguito un frazionamento a parte (frazioni 2051-2057-2148-2189-2225 2240-2311-2362-2403-2440).

Dopo 50 serie del frazionamento *B*, le tre frazioni di testa erano esenti di neodimio: esse vennero allora frazionate a parte per separare da esse il lantanio (ramo *D*). Dopo circa altre 10 serie, dalle teste venne man mano eliminato dall'altro lantanio e le code servirono a costituire un altro ramo (ramo *E*). Con altre 15 serie, si ottenne una coda (frazione 821) che conteneva praseodimio purissimo esente di neodimio e di lantanio.

Questa frazione era però molto scarsa (ricavammo da essa 10 gr. di ossido di praseodimio Pr_4O_7): proseguimmo quindi a frazionare per ricavare il praseodimio proveniente anche dagli altri rami del frazio-

namento. Abbiamo riunito allora le frazioni provenienti dal ramo *E* e quelle provenienti dal ramo *B* e sopra le quattro frazioni così ottenute (ramo *F*) abbiamo proseguito il frazionamento ancora per 85 serie di cristallizzazioni. Questa volta si ottenevano delle teste ad un grado di purezza tale che si temeva di inquinarle ad unirle con le frazioni accanto ed allora si preferiva aspettare, a rimetterle in circolazione, che le frazioni accanto avessero una purezza paragonabile. Per es., le frazioni 902-920-927-939 furono riunite tutte insieme e riintrodotte ancora nel frazionamento alla 973ª cristallizzazione. Così pure le frazioni 1042-1047-1052-1062 furono rimesse in circolazione con la frazione 1085. Dalla cristallizzazione 1091 si cominciò di nuovo ad eliminare del lantanio dalle teste. Giunti alla 80ª serie del ramo *F*, allo scopo di facilitare lo scambio delle frazioni con quelle del ramo *A*, trasformammo in nitrati doppi col magnesio anche queste frazioni ed originammo così il gruppo *G*.

Alle code di questo gruppo venivano man mano aggiunte le teste del frazionamento *A*. Questo ramo, come abbiamo già accennato, serviva unicamente per preparare il materiale relativamente puro per i rami *G* e C. Al primo si passavano le teste ricche in praseodimio, al secondo le code ricche in neodimio.

Dopo 43 serie del frazionamento G, ottenemmo delle teste intensamente colorate in verde nelle quali il neodimio e il lantanio erano completamente assenti (frazioni 1355-1361-1367 1372-1377-1378).

Per il neodimio bastò l'esame degli spettri di assorbimento. Le soluzioni esaminate sotto un forte spessore tale, che la regione dal verde al violetto era completamente assorbita, non davano alcuna linea nel giallo e nel verde. Per il lantanio ci servimmo degli spettri d'arco.

In questo modo ci fu possibile preparare circa 120 gr. di ossido nero di praseodinio allo stato di assoluta purezza.

Le numerose teste incolore costituite da lantanio furono tutte riunite e, mediante 3 cristallizzazioni, durante le quali furono eliminate le code estreme, si ottenne un prodotto completamente esente di praseodimio. La soluzione satura dei nitrati, esaminata allo spettroscopio attraverso uno spessore di 30 cm,, non dava più alcuna linea di assorbimento. Piccole quantità di cerio inquinavano però il prodotto. Per eliminare questo elemento, sciogliemmo in acqua i nitrati doppi e facemmo bollire a lungo la soluzione con acqua assigenata e poche gocce di ammoniaca. Si separava lentamente l'idrato cerico colorato in arancio. Dopo due o tre precipitazioni anche il cerio era completamente eliminato. La completa assenza di questo elemento fu controllata mediante la reazione con pirocatechina in soluzione ammoniacale. Contemporaneamente

si proseguiva il frazionamento delle frazioni neodimifere. I prodotti del ramo *A* dopo 105 serie di cristallizzazioni, sempre allo scopo di favorire il passaggio delle frazioni da un gruppo all'altro, furono trasformati in nitrati doppi col magnesio.

Sopra a questo venne proseguito il frazionamento per altre 52 serie e poi esso fu abolito per esaurimento del materiale, che, come abbiamo già detto, era stato distribuito progressivamente fra gli altri rami. Il ramo C alla 2487ª cristallizzazione cominciò a separare delle code costituite dal neodimio quasi puro (vedi lo spettro fig. 2). Solo osservando la soluzione concentrata traverso un forte spessore, si notava ancora una sottile ombra al posto della linea μμ 444 del praseodimio, e una sottile banda del samario.

Tutte queste code furono riunite man mano che si eliminavano in modo da costituire una grossa frazione (frazioni 2481-2491-2500-2511-2517-2534-2540-2546-2567); sopra esse venne eseguito un frazionamento a parte (gruppo *H*). Con sei serie di cristallizzazioni, durante le quali fu eliminata una testa impura per praseodinio che fu riunito al ramo C e due code contenenti del samario, furono isolate 4 frazioni costituite dal neodimio purissimo. Anche dalle frazioni del ramo C, furono separate dopo 160 serie di cristallizzazioni alcune frnzioni di neodimio ugualmente puro. Tutte queste frazioni riunite e purificate dalle numerose impurezze che si erano accumulate durante il frazionamento (ferro, metalli pesanti, ecc.), dettero luogo a 300 gr. di ossido di neodimio purissimo.

Ogni volta che dalle code del ramo C del frazionamento si separavano dalle soluzioni colorate in giallo che allo spettro di assorbimento risultavano ricche di samario, si toglievano di circolazione e si riunivano insieme. In questo modo potemmo ottenere una quantità assai ingente di materiale samarifero, e su di essi iniziammo un frazionamento a parte (materiale proveniente dalle frazioni 2148-2189-2226-2241-2311-2362-2403-2440-2677-2682).

Dopo circa 30 serie di cristallizzazioni (nello schema non risultano per mancanza di spazio), si osservava una considerevole differenza tra la composizione della testa e quella della coda. Le teste erano costituite dal neodimio impuro per samario, e le code da samario impuro per neodimio.

Durante gli esami degli spettri di assorbimento, notammo quelle anomalie delle quali si è brevemente parlato nella precedente Nota riguardanti la grossa banda di assorbimento nel giallo, che per diluizione della soluzione si scinde in sei righe distinte.

Nella fig. 3 sono riportate le intensità relative delle varie linee di assorbimento di due frazioni estreme.

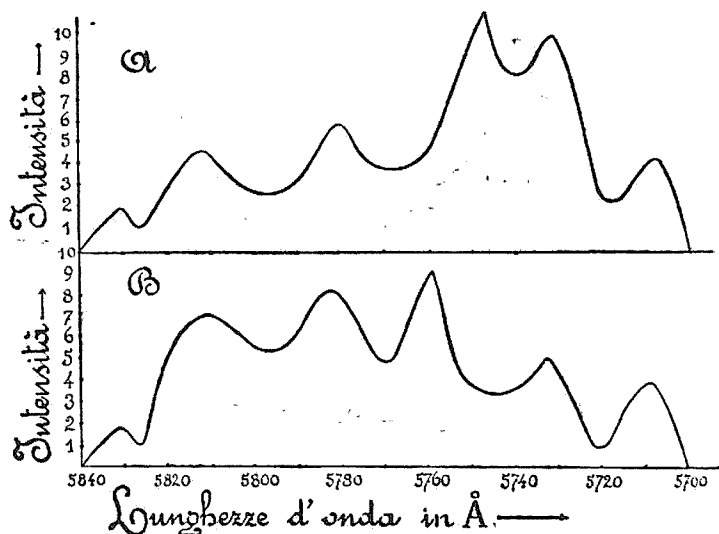



Fig. 3.

1. Le linee 5810 e 5785 Å hanno maggiore intensità nelle frazioni di coda (B) che in quelle di testa (A).

2. La linea 5750 nella soluzione B è spostata di 12 Å.

3. La linea 5733 nella soluzione A è molto più intensa che nella soluzione B.

Noi crediamo che questo comportamento anomalo possa venire giustamente spiegato coll'ammettere la presenza dell'elemento **61** nelle nostre soluzioni.

Firenze. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Luglio, 1926.

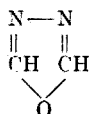
DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

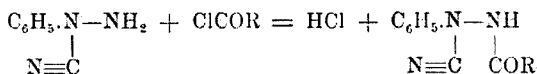
Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

PELLIZZARI G. — Azione degli alogenuri di cianogeno sulla fenilidrazina. — Nota X. Derivati del biazolo.

L'α-cianfenilidrazide, che si ottiene per azione di un alogenuro di cianogeno sulla fenilidrazina in soluzione acquosa [1], è una sostanza molto reazionabile come ho dimostrato nelle precedenti note: interessante specialmente è che per una ulteriore azione dell'alogenuro di cianogeno su questa sostanza si arriva, per una trasposizione intramolecolare alla *o*-fenilendicianguanidina ossia a un derivato della *o*-fenilendiamina [2].

Collo scopo di indagare un po' più intimamente il meccanismo di questa reazione, ho fatto agire sulla α-cianfenilidrazide alcuni cloruri acidilici per vedere se anche con essi si arrivasse a derivati della fenilendiamina. I prodotti che ho ottenuto sono invece dei derivati del biazolo:

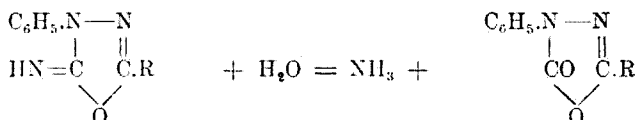
```
N—N
‖   ‖
CH  CH
 \ /
  O
```

La reazione fu fatta col cloruro di benzoile, col cloruro di acetile e coll'etere clorocarbonico. La formazione del nucleo del biazolo può spiegarsi in due fasi: dapprima con eliminazione di acido cloridrico si formerà il derivato acidilico della α-cianfenilidrazide:

```
C6H5.N—NH2 + ClCOR = HCl + C6H5.N—NH
     |                          |    |
    N≡C                        N≡C  COR
```

la quale sostanza per una trasposizione atomica passerà nel derivato biazolico. Considerato il derivato acidilico della cianfenilidrazide nella forma tautomera ossidrilica apparisce più semplice la migrazione dell'idrogeno ossidrilico all'azoto per formare un gruppo imidico, colla conseguente chiusura del nucleo pentagonale:

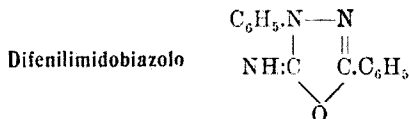
[1] Questa Gazzetta, 37, I, 611. [2] Questa Gazzetta, 48, II, 151.

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{l}
C_6H_5.N—N \\
\quad\;\; | \quad\;\; \| \\
N\equiv C \quad C.R \\
\qquad\quad / \\
\qquad HO
\end{array}
& \longrightarrow &
\begin{array}{l}
C_6H_5.N—N \\
\qquad | \quad\;\; \| \\
HN=C \quad C.R \\
\qquad\;\; \diagdown \; \diagup \\
\qquad\quad O
\end{array}
\end{array}
$$

Da queste sostanze che sono degli imidobiazoli si passa facilmente per l'azione idrolizzante di un acido ai rispettivi derivati biazolonoci:

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5.N—N \\
\qquad | \quad\;\; \| \\
HN=C \quad C.R \\
\qquad\;\; \diagdown \; \diagup \\
\qquad\quad O
\end{array}
+ H_2O = NH_3 +
\begin{array}{l}
C_6H_5.N—N \\
\qquad | \quad\;\; \| \\
\quad CO \quad C.R \\
\qquad\;\; \diagdown \; \diagup \\
\qquad\quad O
\end{array}
$$

Alcuni di questi biazoloni erano stati già ottenuti per altra via, come dirò nella parte sperimentale e quindi non c'è dubbio sulla loro costituzione. Un solo imidobiazolo è descritto e ad un composto che ha la stessa composizione sono arrivato anch'io con questa reazione, però le due sostanze non mostrano caratteri di identità e d'altra parte alla mia sostanza mi pare che non possa spettare una differente costituzione.

Difenilimidobiazolo

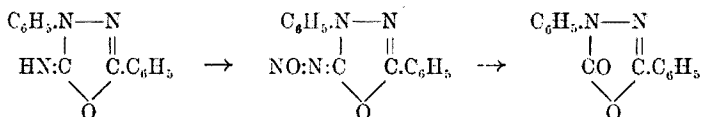
$$
\begin{array}{l}
C_6H_5.N—N \\
\qquad | \quad\;\; \| \\
NH:C \quad C.C_6H_5 \\
\qquad\;\; \diagdown \; \diagup \\
\qquad\quad O
\end{array}
$$

Gr 5 di α-cianfenilidrazide greggia furono sciolti a leggero colore in 70 gr. di benzolo secco e quindi si aggiunsero gr. 6 di cloruro di benzoile: subito si nota un intorbidamento poi scaldando per sei o sette ore a 60-70° si separa un prodotto cristallino giallo rossastro che è il cloridrato del difenilimidobiazolo e dal quale si ricava la base sciogliendolo nell'acqua e trattando la soluzione coll'ammoniaca. Un altro poco di prodotto si ottiene concentrando le madri benzoliche, estraendo con acqua cloridrica e quindi rendendola alcalina. Il difenilimidobiazolo greggio ottenuto era circa gr. 7 e purificato dall'alcool si ebbe in lunghi aghi sottilissimi bianchi setacei fs. a 124°.

trov. %: C 70,69 ; H 4,75 ; N 18,07.

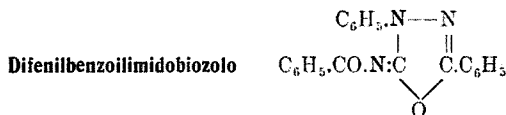
per $C_{14}H_{11}N_3O$ calc. : 70,88 ; 4,64 ; 17,71.

Si potrebbe supporre che questo prodotto sia il derivato benzoilico della cianfenilidrazide senza che sia avvenuta la trasposizione atomica e conseguente chiusura del nucleo biazolico, ma ciò è escluso dal fatto

che la sostanza ha proprietà basiche ben manifeste, perchè forma un cloridrato solubile nell'acqua senza alterarsi, mentre la ciantenilidrazide è pochissimo basica e soltanto coll'acido cloridrico concentrato può dare un cloridrato che nell'acqua si idrolizza completamente e quindi un suo derivato acidilico dovrebbe avere proprietà basiche anche meno manifeste. Inoltre il gruppo carboimidico è provato dal fatto che la sostanza in soluzione acquosa cloridrica trattata con nitrito potassico da un nitroso derivato in aghetti che esplodono verso 80° e con alcool a caldo si scioglie svilluppando azoto e si trasforma in difenilbiazolone.

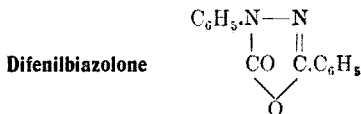
```
C6H5.N——N              C6H5.N——N                C6H5.N——N
     |    ||                 |    ||                  |    ||
 HN:C    C.C6H5   →    NO:N:C    C.C6H5    →         CO    C.C6H5
     \  /                    \  /                      \  /
      O                       O                         O
```

Questo derivato nitroso per la sua instabilità non fu potuto purificare e all'analisi dette resultati approssimati ma non esatti. Il gruppo imidico fu dimostrato anche dalla formazione del

Difenilbenzoilimidobiozolo

```
            C6H5.N——N
                 |    ||
  C6H5.CO.N:C    C.C6H5
                 \  /
                  O
```

Si ottiene dal difenilimidobiazolo sciolto nel benzolo e trattato a freddo col cloruro di benzoile: dopo un certo tempo si separa allo stato cristallino e purificato dall'alcool si ebbe in lamine incolori fs. a 165° poco solubile nel benzolo ma assai nell'alcool.

trov. %: N 12,90.

per $C_{21}H_{15}N_3O_2$ calc. : N 12,69.

Trattato il difenilimidobiazolo con anidride acetica ottenni un derivato acetilico fs. a 111° assai solubile nell'alcool che non fu analizzato.

Difenilbiazolone

Si ottiene nel modo prima detto del difenilmidobiazolo coll'acido nitroso oppure per ebullizione in soluzione cloridrica per qualche tempo Il prodotto, che è un po' rossastro, purificato dall'alcool con carbone si

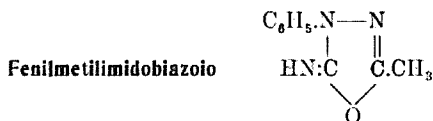
ottiene in lunghi aghi bianchi lucenti che lasciati nel liquido diventano opachi e fondono a 113° e sono discretamente solubili nell'alcool a caldo e molto nel benzolo anche a freddo e non si sciogliono negli acidi diluiti e neppure negli alcali.

trov. %: C 70,32; H 4,10; N 11,96.

per $C_{14}H_{10}N_2O_2$ calc. : 70,58; 4,20; 11,76.

La sostanza sia per il risultato analitico come per le sue proprietà resulta essere il difenilbiazolone già ottenuto da altri con reazioni differenti ([3]).

Fenilmetilimidobiazoio

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.N & - & N \\ | & & \| \\ HN{:}C & & C.CH_3 \\ & \diagdown O \diagup & \end{array}$$

Gr. 5 di α-cianfenilidrazide si sciolsero a leggero calore in 70 gr. di benzolo secco e si aggiunsero gr. 5 di cloruro di acetile: il liquido si intorbidò e quasi subito si separò sostanza cristallina che aumentò lentamente e che raccolta il giorno dopo era gr. 7,25. Questo prodotto è il cloridrato del fenilmetilimidobiazolo ([4]): cristallizzato dall'acqua in cui è assai solubile si ottiene in lamelle, mentre sciolto nell'alcool in cui è pure molto solubile, per aggiunta di etere si separa in cristalli aciculari bianchi che fondono decomponendosi verso 190°.

trov. %: N 20,01; Cl 16,96.

per $C_9H_9N_3O,HCl$ calc. : 19,85; Cl 16,78.

Il picrato della stessa base si ottenne dalla soluzione acquosa del cloridrato trattata con una soluzione satura di acido picrico: purificato dall'acqua è in aghetti gialli fs. a 174° discretamente solubili nell'alcool e nell'acqua.

trov. %: N 20,71.

per $C_9H_9N_3O$, $C_6H_3N_3O_7$ calc. : 20,69.

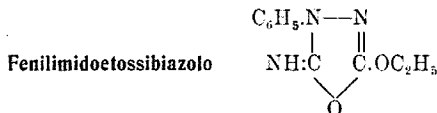
Il cloridrato sciolto nell'acqua è trattato con idrato sodico separa la base che è oleosa e che estratta coll'etere e seccata sul carbonato potassico rimane oleosa sia lasciata all'aria che nell'essicatore. Soltanto dopo molti mesi lasciata all'aria e rimuovendola ogni tanto con una bacchetta finì dopo un anno per trasformarsi in un prodotto solido e cri-

([3]) *Freund* e *Goldsmith*, Ber., 21, 2461: *Rupe* e *Labhardt*, Ber., 33, 233.

([4]) Ricordo che per azione dell'anidride acetica sulla α-cianfelidrazide si ottiene un prodotto di un altro tipo e cioè un derivato della guanazina che è una base a nucleo esagonale. Questa Gazzetta 53, 664.

staliizzata dall'alcool si ebbe in aghi lucenti fs. 215°. Una determinazione di azoto dette un resultato corrispondente alla formula del fenilmetilimidobiazolo però ritengo che sia un polimero, perchè non mostra più proprietà basiche ed ha un punto di fusione abbastanza elevato. Secondo le mie esperienze dunque il fenilmetilimidobiazolo è una sostanza oleosa assai stabile all'aria e anche in soluzione acquosa acida. Freund e Kuh [5] descrissero una sostanza a cui assegnarono la stessa costituzione, ottenendola dal fenilmetilbiazolone trasformandolo col percloruro di fosforo in fenilmetildiclorobiazolina e sostituendo poi i due atomi di cloro col grùppo imidico per azione dell'ammoniaca in tubo chiuso. Gli autori descrivono il fenilmetilimidobiazolo come un olio che dopo breve tempo solidifica e si può avere in aghi fs a 112°, ma questa sostanza è straordinariamente sensibile all'acqua e subito perde ammoniaca per trasformarsi in fenilmetibiazolone. Invece la mia sostanza a freddo nell'acqua pura o cloridrica non si altera anzi il cloridrato si può cristallizzare dall'acqua e soltanto bollita per qualche tempo in soluzione cloridrica perde ammoniaca per dare il fenilmetilbiazolone: questo purificato dall'acqua lo ebbi in lunghi aghi sottili fs. a 93-94° corrispondente in tutte le sue proprietà alla sostanza ottenuta da Freund e Goldsmith per azione del fosgene sulla acetilfenilidrazide [6].

Fenilimidoetossibiazolo

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.N & - & N \\ | & & \| \\ NH:C & & C.OC_2H_5 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & O & \end{array}$$

Gr. 5 di α-cianfenilidrazide greggia furono sciolti in 80 gr. di benzolo anidro a leggero calore e quindi si aggiunsero gr. 5 di etere clorocarbonico e la soluzione si lasciò a se per un mese in ambiente non freddo. Si depose lentamente una sostanza cristallina un po' rossiccia che era gr. 2,5 e che si dimostrò essere il cloridrato della α cianfenilidrazide: infatti messa nell'acqua si idrolizzò separando la base che fu raccolta per servire ad altra preparazione. Il liquido benzolico della reazione messo in un imbuto a rubinetto fu estratto con 25 c. c. di soluzione di idrato sodico all'1 %: separato il liquido acquoso alcalino e acidificato con acido acetico si fece lattiginoso eppoi si formò un prodotto cristallino; l'estrazione fu ripetuta, però nel liquido acquoso rimane sciolto un pò di prodotto che si può ricavare neutralizzando con ammoniaca e concentrando e in tutto se ne ricavò gr. 1,5. Nel benzolo

[5] Ber., 23. 2838. [6] Ber., 21, 1244, 2459; 23, 2838.

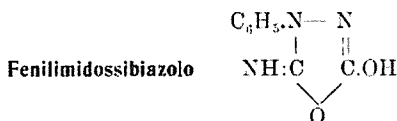
dopo l'estrazione rimane un pò di cianfenilidrazide che si ricuperò colla concentrazione. Il fenilimidoetossibiazolo così ottenuto e purificato per cristallizzazione nel tetrocloruro di carbonio è in aghi sottili bianchi riuniti a ciuffo fs. a 75°.

trov. %: C 58,20; H 5,21; N 20,74.

per $C_{10}H_{11}N_3O_2$ calc. : 58,53; 5,36; 25,49.

Questa sostanza è molto solubile nell'alcool, nel benzolo, nell'etere, nel cloroformio e meno nel tetracloruro di carbonio e pochissimo nell'etere di petrolio; si scioglie a caldo in molta acqua e nel raffreddamento la soluzione si fa lattescente eppoi depone aghi sottilissimi. Si scioglie a freddo negli alcali diluiti e ciò evidentemente è dovuto all'idrogeno iminico che assume funzioni acide per l'influenza dei gruppi elettronegativi della molecola. Però ha anche leggere funzioni basiche perchè è più solubile nell'acqua cloridrica che nella pura e per aggiunta di carbonato sodico in parte si separa.

Fenilimidossibiazolo

```
C6H5.N— N
     |   ||
  NH:C   C.OH
      \ /
       O
```

La sostanza precedente sciolta nell'idrato sodico per riscaldamento anche per poco tempo elimina alcool che fu riscontrato colla reazione di Lieben e acidificando con acido cloridrico precipita il fenilimidossibiazolo. La stessa sostanza si ottiene direttamente dall'etere clorocarbonico e cianfenilidrazide in soluzione benzolica se la reazione invece di farla a freddo si fa bollendo a ricadere: in queste condizioni il residuo alcoolico viene staccato dall'acido cloridrico che si forma nella reazione. Il fenilimidossibiazolo purificato dall'alcool col carbone si ottenne in lamelle sottili lucenti fs. a 262-263° con decomposizione.

trov. %: C 54,31; H 4,12; N 24,04.

per $C_8H_7N_3O_2$ calc. : 54,23; 3,96; 23,73.

Questa sostanza per ebullizione in soluzione acquosa alcalina o cloridrica perde lentamente ammoniaca e, come nei casi precedenti, per sostituzione dell'ossigeno al gruppo imidico passerà nel corrispondente biazolone; ma nei saggi fatti non si riuscì a separarlo perchè c'è sempre del prodotto primitivo inalterato che è piuttosto resistente, mentre invece è probabile che l'ossibiazolone subisca facilmente una più profonda decomposizione.

Firenze. — **Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.**

PONZIO G. — Ricerche sulle diossime. - (XXXII).

Oltre ai nicheloati ed ai cupriati $(C_6H_8O_6N_4Ni)Me_2$ e $(C_6H_8O_6N_4Cu)Me_2$, ove Me può essere il sodio, il potassio o l'ammonio, e dei quali mi sono occupato nella Nota XXVI ([1]), la metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ è capace di formare anche composti risultanti dalla combinazione di una o due molecole di essa con una molecola di cloruro o di solfato nicheloso o di cloruro ramico: $2[CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH].NiCl_2$; $2[CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH].NiSO_4$; $[CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH].CuCl_2$.

I primi, che si possono considerare come derivati degli acidi $(C_6H_8O_6N_4Ni)H_2$ e $(C_6H_8O_6N_4Cu)H_2$, contengono il nichel ed il rame allo stato di anioni complessi molto stabili ed appartengono ad un tipo di sali complessi interni caratteristici per le idrossigliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).OH$; i secondi sono invece analoghi ai composti che si possono ottenere dalle diossime $R.C(:NOH).C(:NOH).R$; difatti Paneth e Thilo ([2]) hanno recentemente descritto quelli che la dimetilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_3$ forma coi cloruri di nichel e di rame, e già da tempo Tschugaeff e Surenjanz ([3]) avevano preparato i composti della diaminogliossima $H_2N.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ (ossalendiamidossima) col cloruro e col nitrato di nichel.

In conformità a quanto ammettono i citati Autori, i nuovi composti che ho ottenuto dalla metilidrossigliossima si dovrebbero considerare come i sali delle basi $[C_6H_{12}O_6N_4Ni](OH)_2$ e $[C_3H_6O_3N_2Cu](OH)_2$ ed in essi il nichel ed il rame sarebbero allo stato di cationi complessi poco stabili, decomponibili dall'acqua già alla temperatura ordinaria.

Come le diossime $R.C(:NOH).C(:NOH).R$, la metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ può inoltre fornire, per sostituzione parziale o totale dell' idrogeno ossimico, degli acilderivati, fra i quali offre uno speciale interesse il dibenzoilderivato $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).OH$. Esso risulta sia dalla metilidrossigliossima che dal monobenzoilderivato di questa $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOH).OH$ per riscaldamento con cloruro di benzoile a 100°, ed idrolizzato ridà la metilidrossigliossima; ma per ebollizione con alcool subisce una trasposizione intramolecolare e si trasforma in un *isomero* il quale, per azione dell' idrossido di sodio,

([1]) Questa Gazzetta, **55**, 453 (1925). ([2]) Z. Anorg. Ch., **147**, 196 (1925). ([3]) Ber., **40**, 181 (1907).

fornisce acido benzidrossamico $C_6H_5.C(:NOH).OH$ e per riscaldamento con cloruro di benzoile a 100° si reisomerizza nel composto primitivo. Della struttura di questo isomero mi occuperò in una prossima Nota, poichè ho trovato che la reazione per la quale si origina l'acido benzidrossamico è comune ad altri benzoilderivati di ossime e di diossime.

LIX. **Sali complessi.** - *Composto* $[Ni(C_3H_6O_3N_2)_2]Cl_2$. — Aggiungendo alla soluzione acetonica bollente di metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ contenuta in un pallone unito ad un refrigerante e ad un tubo a cloruro di calcio, un po' meno della quantità teorica di cloruro di nichel anidro, questo si scioglie subito con colorazione verde smeraldo. Continuando a far bollire si inizia la separazione di cristalli la cui quantità aumenta poco a poco mentre il liquido si schiarisce quasi del tutto. Raccolti, lavati con acetone e seccati all'aria, sono prismetti verde smeraldo solubili nell'acqua che li decompone immediatamente in metilidrossigliossima ed in cloruro di nichel.

trov. %: Cl 18,46 ; N 15,29 ; Ni 14,70

per $C_6H_{14}O_8N_4NiCl_2.H_2O$ calc. : 18,48 ; 15,29 ; 14.59

Composto $[Ni(C_3H_6O_3N_2)_2]SO_4$. — Si ottiene facendo bollire a lungo la metilidrossigliossima sciolta in acetone con solfato di nichel anidro e si presenta come una polvere cristallina di colore azzurro chiaro nella quale al microscopio si riscontrano ancora tracce di solfato di nichel, difficili da eliminare, a causa dell' insolubilità di quest'ultimo nello acetone.

Ha proprietà simili a quelle del composto precedente e fornisce alla analisi numeri che non lasciano dubbio sulla formola riferita.

Composto $[Cu(C_3H_6O_3N_2)]Cl_2$. — Per prepararlo si tratta la soluzione acetonica bollente di metilidrossigliossima con la quantità teorica di cloruro ramico anidro, si fa bollire per un'ora la soluzione verde smeraldo [1], si svapora l'acetone ed il residuo si riprende con etere nel quale rimane indisciolta una polvere cristallina verde grigiastra che si altera all'aria col tempo ed è decomposta dall'acqua in metilidrossigliossima ed in cloruro ramico.

trov. %: Cu 25,23 ; 25,52

per $C_3H_6O_3N_2CuCl_2$ calc. : 25,18

LX. **Acilderivati.** - *Diacetilderivato* $CH_3.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).OH$. — Si forma sciogliendo la metilidrossigliossima in anidride acetica e svaporando l'eccesso di quest'ultima nel vuoto. Cristallizzato da una

(1) Un riscaldamento più lungo provocherebbe la separazione di cloruro ramoso.

miscela di cloroformio ed etere di petrolio si presenta in lunghi aghi appiattiti, splendenti, fusibili a 96-98°.

trov. %: N 13,73

per $C_7H_{10}O_5N_2$ calc. : 13,86

E' solubile a freddo in alcool, acetone, cloroformio, benzene; poco solubile in etere; quasi insolubile in etere di petrolio ed in ligroina. Si scioglie facilmente in acqua tiepida con reazione acida; prolungando il riscaldamento subisce l'idrolisi e ridà metilidrossigliossima.

Monobenzoilderivato $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOH).OH$. — Si ottiene col metodo di Jacob e Heidelberger [5] sciogliendo la metilidrossigliossima in una miscela di volumi uguali di acido acetico glaciale e di soluzione acquosa satura di acetato sodico, ed aggiungendo quindi la quantità teorica di cloruro di benzoile [6]. Cristallizza dal cloroformio in larghe lamine splendenti fusibili a 146-147° con sviluppo gassoso, rammollendo qualche grado prima.

trov. %: N 12,27

per $C_{10}H_{10}O_4N_2$ calc. : 12,61

E' solubile a freddo in alcool, acetone, etere; poco a caldo e pochissimo a freddo in cloroformio e benzene; quasi insolubile anche a caldo in ligroina.

In soluzione acquoso-alcoolica dà con cloruro ferrico colorazione rosso sangue; perciò ritengo che l'ossiminogruppo libero sia quello vicino all'ossidrile alifatico.

Sospeso in acqua e trattato con idrossido di sodio o di ammonio, si scioglie rapidamente idrolizzandosi in metilidrossigliossima.

Dibenzoilderivato $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).OH$. — Si forma direttamente dalla metilidrossigliossima scaldandola per qualche ora a 100° con cloruro di benzoile, ma in questo modo lo si ha colorato in bruno da impurezze difficilmente eliminabili. Conviene prepararlo dal monobenzoilderivato su descritto riscaldandolo per qualche ora su bagno d'acqua bollente con un piccolo eccesso di cloruro di benzoile e lavando il prodotto della reazione con benzene. Lo si ottiene così senz'altro puro in prismetti bianchi fusibili a 177-178° con sviluppo gassoso e rammolendo alcuni gradi prima.

trov. %: N 8,52.

per $C_{17}H_{14}O_5N_2$ calc. : 8,58.

E' poco solubile a freddo in alcool, benzene, etere; quasi insolubile in ligroina; solubile in acetone ed in cloroformio.

(5) Am. Chem. Soc., 39, 1439 (1917). (6) Anche impiegando un eccesso di cloruro di benzoile si ha soltanto il monobenzoilderivato.

Sospeso in idrossido di sodio o di ammonio addizionati di qualche goccia di alcool si scioglie lentamente dando origine a metilidrossigliossima.

Per riscaldamento con alcool subisce rapidamente una trasposizione intramolecolare; infatti dalla soluzione bollente in detto solvente si separano col raffreddamento aghetti bianchi fusibili a 151-152° con leggero sviluppo gassoso e rammollendo qualche grado prima (7).

trov. %: N 8,45; 8,56.

per $C_{17}H_{14}O_5N_2$ calc. : 8,58.

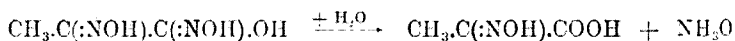
Questo *isomero*, che è ancora un dibenzoilderivato $C_3H_4O_3N_2(COC_6H_5)_2$, è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool, benzene, etere; solubile a freddo in acetone ed in cloroformio; quasi insolubile in ligroina anche a caldo. Riscaldato per qualche tempo a 100° con cloruro di benzoile si trasforma nuovamente nel dibenzoilderivato fusibile a 177-178°.

Sospeso in idrossido di sodio al 10 % con qualche goccia di alcool, si scioglie rapidamente; acidificando il liquido con acido acetico ed addizionando acetato ramico si ha un precipitato verde, il quale decomposto con acido solforico diluito fornisce acido benzidrossamico $C_6H_5.C(:NOH).OH$, cristallizzabile dal cloroformio in laminette bianche fusibili a 125° senza decomposizione.

trov. %: N 10,15.

per $C_7H_7O_2N$ calc. : 10,21.

Idrolisi della metilidrossigliossima. — Accennerò per ultimo al fatto che la metilidrossigliossima può subire con grande facilità una idrolisi parziale trasformandosi in acido α-ossiminopropionico:

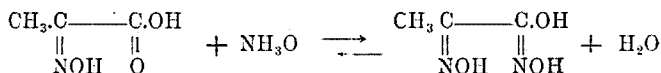
$$CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH \xrightarrow{+H_2O} CH_3.C(:NOH).COOH + NH_3O$$

Basta scioglierla a freddo in acido cloridrico al 20 % e lasciare in riposo la soluzione, perchè dopo breve tempo si riscontri nel liquido idrossilamina e si inizi la separazione di cristalli bianchi di acido α-ossiminopropionico $CH_3.C(:NOH).COOH$ perfettamente puro e fusibile a 179° con viva decomposizione:

trov. %: N 13,49.

per $C_3H_5O_3N$ calc. : 13,59.

(7) La stessa cosa avviene, però più lentamente, col benzene; il dibenzoilderivato ottenuto direttamente dalla gliossima non si può quindi purificare per cristallizzazione nè dal benzene, nè dall'alcool.

La reazione offre un certo interesse quando la si confronti col metodo di preparazione della metilidrossigliossima da me stabilito nella Nota XXVI (loc. cit.) e che consiste nell'azione dell' idrossilamina sull'α-ossiminopropionato di etile $CH_3.C(:NOH).CO_2C_2H_5$. In queste condizioni si ossima, in definitiva l'acido α-ossiminopropionico; orbene è precisamente l'ossiminogruppo in tal modo introdotto quello che più facilmente si elimina coll' idrolisi:

$$\begin{matrix} CH_3.C & \text{---} & C.OH \\ \| & & \| \\ NOH & & O \end{matrix} + NH_3O \rightleftarrows \begin{matrix} CH_3.C & \text{---} & C.OH \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{matrix} + H_2O$$

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1926.

PONZIO G. e DE PAOLINI I. — Ricerche sulle diossime. - (XXXIII).

La monoidrossigliossima $H.C(:NOH).C(:NOH).OH$, non ancora conosciuta, offriva uno speciale interesse per le nostre ricerche sulle diossime, sia perchè essa è isomera dell'acido metazonico $H.C(:NOH).C(:NOOH).H$, sia perchè è il primo termine della serie delle idrossigliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).OH$. Abbiamo perciò cercato di ottenerla col metodo generale di preparazione precedentemente stabilito ([1]), il quale consiste nell'applicare la reazione di Lossen agli esteri degli α-ossiminoacidi $R.C(:NOH).CO_2C_2H_5$ e, nel nostro caso, facendo agire l'idrossilamina sull'ossiminoacetato di etile:

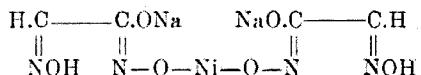
$$H.C(:NOH).CO_2C_2H_5 \xrightarrow{NH_3O} H.C(:NOH).C(:NOH).OH.$$

Raggiunto lo scopo prefissoci, e considerando che l'acido dicloroacetico $CHCl_2.COOH$ è trasformato in acido ossiminoacetico $CH(:NOH).COOH$ dall'idrossilamina ([2]) ritenemmo probabile che quest'ultima potesse trasformare direttamente il dicloroacetato di etile $CHCl_2.COOC_2H_5$ in idrossigliossima $HC(:NOH).C(:NOH).OH$. Avendo l'esperienza confermate le nostre previsioni, la preparazione dell' idrossigliossima è di-

([1]) Nota XXVI. Questa Gazzetta, 55, 455 (1925). ([2]) *Hantzsch* e *Wild*, Ann., 289, 294 (1896).

ventata molto più facile, evitandosi con questo nuovo metodo l'isolamento dell'ossiminoacetato di etile.

Come i suoi omologhi, l'idrossigliossima H.C(:NOH).C(:NOH).OH forma sali complessi interni derivanti da due molecole di gliossima per sestituzione di quattro atomi di idrogeno, due con metalli dell'VIII gruppo e due con metalli alcalini; e, come le diossime R.C(:NOH).C(:NOH).R, può addizionarsi ad alcuni sali metallici. Noi descriviamo più avanti i sali di nichel e sodio, nichel e potassio, nichel ed ammonio del tipo:

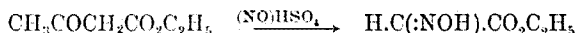
```
H.C———C.ONa      NaO.C———C.H
 ||     ||           ||     ||
NOH   N—O—Ni—O—N        NOH
```

ed il composto $2[H.C(:NOH).C(:NOH).OH].NiCl_2$ che due molecole di idrossigliossima formano con una molecola di cloruro di nichel, ed al quale, adottando le vedute di Tschugaeff ([3]), attribuiamo la formola $[Ni(C_2H_4O_3N_2)_2]Cl_2$.

I primi sono i sali dell'acido $(C_4H_4O_6N_4Ni)H_2$; cristallizzano dalla acqua come idrati di colore rosso, i quali all'aria perdono tutta l'acqua di cristallizzazione assumendo una tinta più chiara, e contengono il nichel sotto forma di anione complesso molto stabile; il secondo è il sale della base $[Ni(C_2H_4O_3N_2)_2](OH)_2$ e contiene il nichel allo stato di catione complesso poco stabile, decomponibile dall'acqua già alla temperatura ordinaria.

La monoidrossigliossima dà un diacetilderivato *normale*, nel senso che idrolizzandolo si riottiene la gliossima primitiva; dà invece un tribenzoilderivato *anormale* dal quale per trattamento con idrossido di sodio diluito risulta acido benzidrossamico $C_6H_5C(:NOH).OH$. Anche altri benzoilderivati, dei quali ci occuperemo più tardi, dànno origine allo stesso acido per idrolisi basica; si tratta quindi di una reazione di carattere generale che però non abbiamo ancora potuto interpretare.

LXI. **Idrossigliossima** H.C(:NOH)C(:NOH).OH. – *Preparazione*:

a) Dall'etere acetacetico, per trattamento con acido nitrosilsolforico, secondo il procedimento consigliato da Bouveault e Locquin ([4]) si passa all'ossiminoacetato di etile:

$$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 \xrightarrow{(NO)HSO_4} H.C(:NOH).CO_2C_2H_5$$

sul quale si fa agire una molecola di idrossilamina in soluzione metilalcoolica. Dopo riposo si aggiunge una molecola di etilato sodico, per

([3]) Ber., **40**, 181 (1907). ([4]) Bull. Soc. Chim., (3), **31**, 676, 1055 (1904).

il che si separa il sale sodico dell' idrossigliossima, il quale raccolto e lavato con alcool metilico si scioglie in poca acqua, e si tratta con acido cloridrico. L' idrossigliossima messa in libertà rimane disciolta nel liquido e si estrae con acetato di etile.

b) Si introduce il dicloroacetato di etile in una soluzione metilalcoolica di un piccolo eccesso della quantità di idrossilamina richiesta dalla reazione $CHCl_2.CO_2C_2H_5 + 4NH_3O \rightarrow H.C(:NOH).C(:NOH).OH + 2NH_3O.HCl + C_2H_5OH$, e si mantiene il tutto per qualche tempo alla temperatura ordinaria, dopo di che si addiziona prima acetato di nichel al 20 % e poi idrossido di ammonio fino a reazione nettamente basica. Si separa in tal modo un idrato del sale complesso di nichel e ammonio della idrossigliossima, il quale raccolto e lavato prima con poca acqua e poi con alcool e seccato a 40-50° si scioglie in quanto basta di acido solforico al 20 %. Alla soluzione si aggiunge solfato sodico anidro e la massa polverulenta si estrae molte volte con etere. Per concentrazione dell'estratto etereo cristallizza l' *idrossigliossima* H.C(:NOH).C(:NOH).OH in prismetti bianchi fusibili a 135° con sviluppo gassoso (Rendimento: 50 % del teorico):

trov. %: N 26,64.
pes $C_2H_4O_3N_2$ calc. : 26,92.
Criometria in acqua:
trov.: M 103-107.
per $C_2H_4O_3N_2$ calc.: 104.

E' molto solubile in acqua (con reazione acida), in alcool ed acetone; poco solubile in etere ed in acetato di etile, insolubile in cloroformio, benzene e ligroina.

Per ebollizione con acido cloridrico diluito si decompone con svolgimento di acido cianidrico, e formazione di idrossilamina.

[*Di-idrossigliossimo*] *nicheloato di sodio* $(C_4H_4O_6N_4Ni)Na_2$. — Si separa trattando la soluzione dell' idrossigliossima H.C(:NOH).C(:NOH).OH in acido acetico al 20 % colla quantità teorica di acetato di nichel al 20 % e quindi con un piccolo eccesso di idrossido di sodio al 20 %. Per purificarlo lo si scioglie in acqua calda e si aggiunge l'egual volume di alcool per il che col riposo si ottengono prismetti rossi di un idrato il quale seccato all'aria diventa anidro ed assume un colore meno intenso.

trov. %: Ni 18,91; Na 14,81.
per $C_4H_4O_6N_4NiNa_2$ calc. : 18,99; 14,88.

E' discretamente solubile in acqua; insolubile nei solventi organici. Gli acidi, compreso l'acetico, lo decompongono con facilità mettendo in libertà l' idrossigliossima.

[*Di-idrossigliossimo*] *nicheloato di potassio* $(C_4H_4O_6N_4Ni)K_2$. — Ottenuto in modo analogo al precedente e cristallizzato per aggiunta di poco alcool alla sua soluzione acquosa concentrata si presenta in aghetti rossi costituiti da un idrato che all'aria assume un colore più chiaro e diventa anidro:

trov. %: Ni 17,40; K 22,87.
per $C_4H_4O_6N_4NiK_2$ calc. : 17,21; 22,87.

E' più solubile in acqua del sale sodico.

[*Di-idrossigliossimo*] *nicheloato di ammonio* $(C_4H_4O_6N_4Ni)(NH_4)_2$. — Risulta come prodotto intermedio della preparazione della idrossigliossima nel modo già descritto, e si può ottenere da quest'ultima in modo analogo ai sali precedenti. Cristallizza dall'acqua, dove è discretamente solubile a caldo e meno a freddo, in aghetti rossi che sono di un idrato il quale lasciato all'aria diventa anidro ed allora è giallo-arancio.

trov. %: N 27,94; Ni 19,78-19,52.
per $C_4H_{12}O_6N_6Ni$ calc. : 28,12; 19,65.

Composto $[Ni(C_2H_4O_3N_2)_2]Cl_2$. — Si ottiene addizionando alla soluzione acetonica bollente della idrossigliossima contenuta in un apparecchio con refrigerante a ricadere chiuso con un tubo a cloruro di calcio, la quantità teorica di cloruro di nichel anidro, il quale si scioglie subito. Dal liquido verde, per ulteriore ebollizione si separano prismetti verde smeraldo che raccolti e lavati con acetone si lasciano seccare all'aria.

trov. %: Ni 17,21; Cl 21,20.
per $C_4H_8O_6N_4NiCl_2$ calc. : 17,38; 21,00.

Si scioglie nell'acqua decomponendosi nei suoi costituenti; è insolubile a freddo nei comuni solventi organici.

Diacetilderivato $H.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).OH$. — Risulta sciogliendo a caldo l'idrossigliossima in anidride acetica ed eliminando lo eccesso di questa nel vuoto su idrossido di potassio. Cristallizzato dall'etere si presenta in aghi bianchi fusibili a 113-114° senza decomposizione.

trov. %: N 14,84.
per $C_6H_8O_5N_2$ calc. : 14,89.

E' solubile a freddo in acqua, alcool, acetone, cloroformio; discretamente a caldo e poco a freddo in benzene; poco a caldo e pochissimo a freddo in etere e ligroina.

Trattato con idrossido di sodio al 10 % si scioglie subito con leggero autoriscaldamento, ridando la idrossigliossima la quale fu isolata sotto forma di [di-idrossigliossimo] nicheloato di sodio.

trov. %: Ni 18,92; Na 14,93.
per $C_4H_4O_6N_4NiNa_2$ calc. : 18,99; 14,88.

Tribenzoilderivato $C_2HO_3N_2(COC_6H_5)_3$. — Si separa trattando la soluzione dell'idrossigliossima in idrossido di sodio al 20 % colla quantità teorica di cloruro di benzoile e cristallizza dall'alcool in aghetti fusibili a 142-143°.

trov. %: N 6,73.

per $C_{23}H_{16}O_6N_2$ calc. : 6,73.

E' solubile a freddo, in benzene, acetone, cloroformio; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool; poco solubile in etere e ligroina.

Sospeso in idrossido di sodio al 10 % addizionato di qualche goccia di alcool si scioglie lentamente; la soluzione acidificata con acido acetico e trattata con acetato ramico dà un precipitato verde che decomposto con acido solforico diluito fornisce acido benzidrossamico $C_6H_5.C(:NOH).OH$ cristallizzabile dal cloroformio in aghetti fusibili a 125° senza decomposizione.

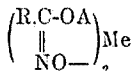
trov. %: N 10,17.

per $C_7H_7O_2N$ calc. : 10,21.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1926.

PONZIO G. e SISMONDI R. — Ricerche sulle diossime. - (XXXIV)

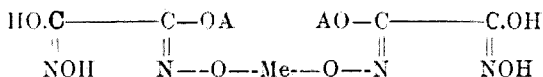
Dell'acido ossaldiidrossamico $HO.C(:NOH).C(:NOH).OH$ fusibile a 165° e risultante per azione dell'idrossilamina sull'ossalato dietilico, sono stati descritti da Hofmann ed Ehrardt ([1]) due sali complessi interni: il ramico-potassico $Cu(C_4H_3O_8N_4)K_3$ ed il nicheloso-potassico $Ni(C_4H_3O_8N_4)K_3.H_2O$ le cui formule ci sembrano errate, perchè in contrasto sia col fatto riconosciuto da H. Lossen ([2]) che l'acido ossaldiidrossamico può dare origine, anche se trattato con un eccesso di idrossidi dei metalli alcalini, soltanto a sali monometallici, sia con la proprietà degli acidi idrossamici $R.C(:NOH).OH$ di formare, come hanno dimostrato Ley e Männchen ([3]), sali complessi interni del tipo

$$\left(\begin{matrix} R.C\text{-}OA \\ \| \\ NO\text{—} \end{matrix}\right)_2 Me$$

ove A è il sodio o il potassio ed Me il rame od il nichel ([4]).

([1]) **Ber., 46,** 1463 (1913). ([2]) **Ann., 150,** 314 (1869). ([3]) **Ber., 46,** 751 (1913).

([4]) **Le formole di *Hofmann* ed *Erhardt* sono anche illogiche perchè essendo 5 gli**

Abbiamo perciò creduto opportuno di tornare sull'argomento, tanto più che avendo, per altri motivi, ragione di considerare l'acido ossaldiidrossamico fusibile a 165° come diidrossigliossima, potevamo prevedere che esso dovesse formare sali complessi interni analoghi a quelli da noi ottenuti dalla monoidrossigliossima H.C(:NOH).C(:NOH).OH ([5]), dalla metil- e dalla fenilidrossigliossima CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH e C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH ([6]) cioè del tipo

```
HO.C————C—OA      AO—C————C.OH
   ||     ||          ||      ||
  NOH    N—O—Me—O—N          NOH
```

e risultanti da due molecole di diossima per sostituzione di quattro atomi di idrogeno: due con un atomo di metalli bivalenti e due con due atomi di metalli monovalenti.

L'esperienza ha confermato le nostre previsioni: infatti descriviamo più avanti alcuni nicheloati e cupriati ottenuti con la diidrossigliossima (acido ossaldiidrossamico), i quali, come i corrispondenti composti delle suaccennate idrossigliossime, hanno la proprietà di cristallizzare con un numero variabile di molecole di acqua dando poliidrati il cui colore diminuisce di intensità col diminuire della quantità di acqua unita al sale.

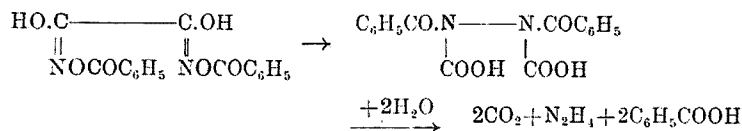
Un altro errore abbiamo pure avuto occasione di riscontrare nella letteratura dell'acido ossaldiidrossamico p.f. 165°. È noto che Schäfer ([7]) non riuscì ad acetilare detto composto per ebollizione con anidride acetica, e che, successivamente, Hantzsch e Urbahn ([8]) ne descrissero un tetraacetilderivato (CH_3.CO.O).C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).C(OCOCH_3) p. f. 141°, il quale dopo le esperienze veramente probatorie di Pickard e Carter ([9]) deve ritenersi il diacetilderivato HO.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).OH. Ma si ammette ancora oggi, in base ai dati di Schäfer (loc. cit.), che l'acido ossaldiidrossamico p. f. 165° non sia benzoilabile, e che trattato in soluzione basica con cloruro di benzoile dia origine ad acido dibenzidrossamico C_6H_5.C(:NOCOC$_6H_5$)OH. In considerazione di quanto noi abbiamo riscontrato per la metilidrossi- e per la monoidros-

---

atomi di idrogeno sostituiti, due dovrebbero essere forniti da una molecola e tre dall'altra molecola di acido ossaldiidrossamico. Evidentemente essi hanno analizzato prodotti impuri. ([5]) Nota XXXIII, questa Gazzetta, **56**, (1926). ([6]) Nota XXVI, questa Gazzetta, **55**, 453 (1925) e Nota XXX, id., **56**, 256 (1926). ([7]) Ber., **27**, 1114 (1894). ([8]) Ber., **28**, 755 (1895). ([9]) Chem. Soc., **79**, 847 (1901).

sigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ ed $H.C(:NOH).C(:NOH).OH$ [10] le quali possono fornire, attraverso ai loro benzoilderivati, acido benzidrossamico $C_6H_5.C(:NOH).OH$, l'asserzione del suddetto Autore non ci parve a priori inverosimile, potendosi ammettere che, nelle condizioni riferite, risultasse dapprima acido benzidrossamico ulteriormente benzoilabile in acido dibenzidrossamico dall'eccesso di reattivo. Per contro siamo in grado di affermare che il composto ritenuto da Schäfer come acido dibenzidrossamico è invece il dibenzoilderivato $HO.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).OH$ della diidrossigliossima, il quale con idrossido di sodio non dà acido benzidrossamico, bensì anidride carbonica, idrazina ed acido benzoico, vale a dire subisce una doppia trasposizione di Beckmann con formazione intermedia del dibenzoilderivato dell'acido idrazindicarbonico instabile.

$$\begin{array}{ccc} HO.C & \text{———} & C.OH \\ \| & & \| \\ NOCOC_6H_5 & & NOCOC_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} C_6H_5CO.N & \text{———} & N.COC_6H_5 \\ | & & | \\ COOH & & COOH \end{array}$$

$$\xrightarrow{+2H_2O} 2CO_2 + N_2H_4 + 2C_6H_5COOH$$

LXII. **Diidrossigliossima** $HO.C(:NOH).C(:NOH)OH$ (acido ossaldiidrossamico). — Richiedendosi per le nostre esperienze un prodotto purissimo, abbiamo preparato la diidrossigliossima col seguente procedimento che è una modificazione di quello di Lossen. Ad una soluzione metilalcoolica di 3 moli di idrossilamina (ottenuta trattando la soluzione metilalcoolica di cloridrato di idrossilamina con etilato sodico) si aggiunge 1 mole di ossalato dietilico, per il che si inizia quasi subito la separazione del sale di idrossilamina della diidrossigliossima. Questo, raccolto dopo 24 ore, si tratta con acido acetico glaciale ed alcuni cc. di acqua e si scalda per qualche tempo su bagno d'acqua bollente: in tal modo la diidrossigliossima vien messa in libertà sotto forma di una polvere bianca insolubile nell'acido acetico, la quale, per cristallizzazione dall'acqua, fornisce prismi bianchi fusibili a 165° con viva decomposizione. Rendimento 40 % del teorico.

[Di-diidrossigliossimo]-nicheloato di sodio $(C_4H_4O_8N_4Ni)Na_2$ — Si ottiene trattando la diidrossigliossima con un piccolo eccesso di idrossido di sodio al 20 % ed aggiungendo acqua quanta ne occorre per sciogliere il sale all'ebollizione. Al liquido caldo si addiziona la quantità teorica di acetato di nichel al 20 %, per il che si ha dapprima un

[10] Note XXXII e XXXIII, questa Gazzetta, 56 (1926).

precipitato roseo, che con l'agitazione scompare. Dalla soluzione, intensamente rossa, si separano col riposo talora prismetti rosso sangue del triidrato, di solito prismetti rosso bordò del biidrato.

trov. %: N 14,33 Ni 14,93.

per $C_4H_8O_4N_4NiNa_2 \, 3H_2O$ calc. : 14,18 14,87.

trov. %: N 14,73 Ni 15,46 Na 12,08.

per $C_4H_8O_4N_4NiNa_2.2H_2O$ calc. : 14,86 15,58 12,21.

Riscaldato esplode con grande violenza. È insolubile negli ordinari solventi organici; poco solubile nell'acqua; stabile verso l'acido acetico; facilmente decomposto dagli acidi minerali diluiti che lo trasformano nella diidrossigliossima primitiva.

[*Di-diidrossigliossimo*]-*nicheloato di potassio* $(C_4H_8O_6N_4Ni)K_2$ — Ottenuto in modo anologo al precedente da diidrossigliossima, idrossido di potassio ed acetato di nichel, si separa come biidrato in aghi rossi

trov. %: N 13,96 Ni 14,38.

per $C_4H_8O_6N_4NiK_2.2H_2O$ calc. : 13,70 14,36.

È più solubile nell'acqua del sale sodico, e dalle soluzioni diluite precipita, per aggiunta di cloruro potassico, come pentaidrato, in prismetti di colore più intenso.

trov. %: Ni 12,72.

per $C_4H_8O_6N_4NiK_2.5H_2O$ calc. : 12,68.

[*Di-diidrossigliossimo*] *cupriato di potassio* $(C_4H_8O_6N_4Cu)K_2$ — Si ottiene, come pentaidrato, in prismetti color caffè aggiungendo alla soluzione della diidrossigliossima in idrossido di potassio un difetto di acetato ramico e quindi un po' di alcool

trov. %: N 11,78 Cu 13,45.

per $C_4H_8O_6N_4CuK_2.5H_2O$ calc. : 11,97 13,58.

Dibenzoilderivato $HO.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).OH$. — Si può preparare sciogliendo la diidrossigliossima in idrossido di potassio al 20 % ed aggiungendo cloruro di benzoile; ovvero col metodo di Jacob ed Heidelberger ([11]) sciogliendo a caldo la diidrossigliossima in una miscela di volumi uguali di acido acetico glaciale e di soluzione acquosa satura di acetato sodico cristallizzato, raffreddando in ghiaccio, e trattando con la quantità teorica di cloruro di benzoile. Nei due modi si ottiene l'identico prodotto, il quale, cristallizzato dall'alcool o dall'etere, si presenta in aghi od in prismi che si decompongono con sviluppo gassoso a 165-167° rammollendo qualche grado prima ([12])

([11]) Am. Chem. Soc., 39, 1439 (1917). ([12]) Forse *Schäfer* (loc. cit.) era stato tratto in errore dal fatto che l'acido dibenzidrossamico fonde a 161° (però senza decomposizione).

trov. %: N 8,59 8,53

per $C_{16}H_{12}O_6N_2$ calc. : 8,53

È insolubile nell'acqua; poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool ed in etere; quasi insolubile anche a caldo in benzene, cloroformio e ligroina; solubile a freddo in acetone.

Riscaldato su bagno d'acqua bollente con idrossido di sodio al 20 % ed alcune gocce di alcool, si scioglie lentamente: acidificando il liquido si svolge anidride carbonica, si separa acido benzoico e rimane disciolta idrazina riconosciuta come benzalazina. Riscaldato con acido cloridrico concentrato si decompone, lentamente all'ebollizione, rapidamente in tubo chiuso, fornendo anidride carbonica, acido benzoico ed idrossilamina.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1926.

AVOGADRO L. — Ricerche sulle diossime. - (XXXV)

Nella nota XXV [1] su questo argomento ho iniziato lo studio degli eteri dimetilici delle diossime R.C(:NOH).C):NOH.R_1 occupandomi specialmente dell'azione del solfato dimetilico sulla metilgliossima CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H ed accennando, fin d'allora, al maggiore interesse che doveva offrire la fenilgliossima C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H perchè essa, a differenza della precedente, esiste in due forme α e β.

L'azione del suddetto metilante sulle due fenilgliossime è però molto più complessa di quanto si poteva prevedere, originandosi quasi sempre anche prodotti secondari, la cui eliminazione è spesso lunga e difficile e talora impossibile. Ad ogni modo ho potuto stabilire che impiegando un eccesso di solfato dimetilico si ottengono:

dalla α-fenilgliossima un O,O-dimetiletere C_6H_5.C(:$NOCH_3$).C(:$NOCH_3$).H ed un O,N-dimetiletere C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:$NOCH_3$).H;

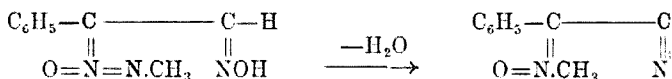
dalla β-fenilgliossima un O,O-dimetiletere C_6H_5.C(:$NOCH_3$).C(:$NOCH_3$).H ed il medesimo O,N-dimetiletere che risulta dalla forma α.

In ogni caso ha luogo una parziale decomposizione delle sostanze reagenti, con forte imbrunimento e sviluppo di metilamina; inoltre un

(1) Questa Gazzetta, **55**, 323 (1925).

po' della α-fenilgliossima si trasforma sempre in fenilfurazano C_6H_5. $(C_2N_2O)H$ isomerizzabile nell'ossima del cianuro di benzoile $C_6H_5.C(:NOH)$. CN, a sua volta facilmente metilabile.

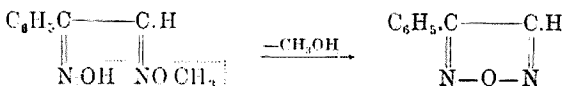
Impiegando invece metà del teorico di solfato dimetilico si ottiene, tanto dalla α quanto dalla β-fenilgliossima il medesimo monoetere, probabilmente perchè in soluzione basica la forma β si isomerizza parzialmente nella forma α. Detto monoetere è un N-etere della struttura $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).H$, e che in esso il metile sia legato all'atomo di azoto dell'ossiminogruppo vicino al fenile, risulta dal fatto che per riscaldamento con acido solforico concentrato perde una molecola di acqua e si trasforma nell'etere N-metilico dell'ossima del cianuro di benzoile :

$$\begin{array}{ll} C_6H_5-C\text{———}C-H & \\ \quad\;\, \| \qquad\qquad\;\; \| & \xrightarrow{-H_2O} \\ O=N=N.CH_3 \quad NOH & \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5-C\text{———}C \\ \qquad\; \| \qquad\quad \| \\ \;O=N.CH_3 \quad\; N \end{array}$$

Infine, metilando l'isonitrosaacetofenone $C_6H_5.CO.(C:NOH).H$ ed ossimando l'O metiletere $C_6H_5.CO.C(:NOCH_3).H$ risultante, sono giunto ad un O-monometiletere della fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOCH_3).H$ sulla cui struttura, dato il modo di formazione, non vi può essere alcun dubbio.

Gli eteri delle fenilgliossime che ho potuto finora caratterizzare sono dunque soltanto cinque, e cioè : un O-monometiletere $C_6H_5.C(:NOH)$. $C(:NOCH_3)$ H, un N-monometiletere $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).H$, un O,N-dimetiletere $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOCH_3).H$, e due O,O-dimetileteri $C_6H_5.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).H$, ma ho la certezza che ne esistono altri, alcuni dei quali sono riuscito ad isolare, non però ad ottenere in quello stato di purezza richiesta per differenziarli nettamente dai loro isomeri.

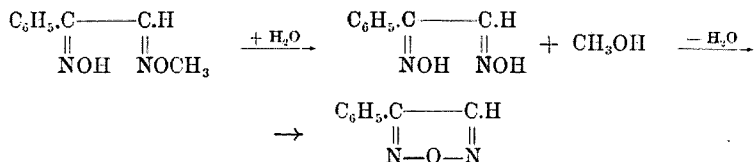
Soltanto i due N-eteri dànno un cloridrato.

L'etere O metilico $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOCH_3).H$ per semplice ebollizione con acqua si trasforma in fenilfurazano :

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\text{——}C.H \\ \qquad\;\; \| \qquad\;\; \| \\ \quad\;\; N.OH \quad NO.CH_3 \end{array} \xrightarrow{-CH_3OH} \begin{array}{l} C_6H_5.C\text{——}C.H \\ \qquad\;\; \| \qquad\;\; | \\ \qquad\; N-O-N \end{array}$$

cioè perde una molecola di alcool metilico, con una reazione la quale si può facilmente interpretare ammettendo in un primo tempo l'idrolisi

del monoetere con formazione di α-fenilgliossima e la successiva anidrizzazione di questa nel furazano:

$$\begin{array}{cc} C_6H_5.C & —— C.H \\ \| & \| \\ NOH & NOCH_3 \end{array} \xrightarrow{+H_2O} \begin{array}{cc} C_6H_5.C & —— C.H \\ \| & \| \\ NOH & NOH \end{array} + CH_3OH \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\rightarrow \begin{array}{ccc} C_6H_5.C & —— & C.H \\ \| & & \| \\ N & —O— & N \end{array}$$

Invece gli altri eteri sono stabili verso l'acqua, ma per ebollizione con acido cloridrico diluito dànno origine all'etere O-metilico dell'isonitrosoacetofenone $C_6H_5.CO.C(:NOCH_3).H$. Un fatto analogo si verifica per gli O,N-dimetileteri delle benzildiossime, i quali, secondo Brady e Perry ([2]), dànno gli O-metileteri delle corrispondenti monossime $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOCH_3).C_6H_5 \xrightarrow{+H_2O} CH_3.NHOH + C_6H_5.CO.C(:NOCH_3).C_6H_5$ ed è attribuito dai citati Autori alla grande facilità con cui gli N-eteri si idrolizzano perdendo il gruppo $:N(CH_3):O$ con eliminazione di N-metilidrossilamina. Nel mio caso, siccome io ottengo l'etere O-metilico dell'isonitrosoacetofenone non soltanto dall'O,N-dimetiletere $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOCH_3).H$ ma anche dall'O,O-dimetiletere $C_6H_5.C(:NOCH_3)C(:NOCH_3).H$ o dall'O-monometiletere $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOCH_3).H$, per eliminazione dal primo di N-metilidrossilamina e dagli altri due rispettivamente di O-metilidrossilamina e di idrossilamina, mi pare si debba concludere che dei due ossiminogruppi esistenti nelle fenilgliossime quello introdotto mediante trattamento con idrossilamina dell'isonitrosoacetofenone ha verso molti reattivi un comportamento differente da quello dell'ossiminogruppo introdotto nell'acetofenone per mezzo dell'acido nitroso ([3]).

L'etere N-metilico $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).H$ conserva ancora alcune delle proprietà caratteristiche dell'idrogeno metanico delle due fenilgliossime da cui deriva, e, per es., copulato con cloruro di fenildiazonio dà origine ad un N-monoetere delle benzildiossime $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).C_6H_5$ metilabile a sua volta nell'O,N-dimetiletere della β-benzildiossima $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOCH_3).C_6H_5$ ([4]).

Per contro, a differenza di quanto si verifica per le due fenilgliossime il cui idrogeno metanico è sostituibile dal cloro con formazione

([2]) J. Chem. Soc., 127, 2875 (1925). ([3]) Fatti analoghi sono stati più volte riconosciuti in questa serie di ricerche e saranno discussi in una Nota riassuntiva. ([4]) La β-benzildiossima p. f. 207° è, come fu dimostrato nella Nota IX, (questa Gazzetta 53, 313 (1923), la forma α della difenilgliossima.

di fenilclorogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl$, l'N-monoetere che da esse risulta trattato con cloro si decompone in isonitrosoacetofenone, clorurabile a sua volta in cloroisonitrosoacetofenone $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).H \xrightarrow{+H_2O} CH_3.NHOH + C_6H_5.CO.C(:NOH).H \xrightarrow{+Cl_2} HCl + C_6H_5CO.C(:NOH).Cl$.

LXIII. **Eteri monometilici.** – *Etere N-metilico della fenilgliossima* $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).H$. — Si prepara aggiungendo poco a poco alla soluzione di α, oppure di β fenilgliossima, in idrossido di sodio al 20 %, la quantità teorica di solfato dimetilico (una molecola) e raffreddando in ghiaccio. Contemporaneamente risultano tracce dei dieteri le quali si eliminano lavando con etere il liquido basico, dopo di che si acidifica leggermente con acido solforico diluito. Precipita così il monoetere che, cristallizzato dall'alcool, si presenta in aggruppamenti di cristallini bianchi fusibili a 209-210° con viva decomposizione (rendimento 35 %).

trov. % :	C 60,57	H 5,68	N 15,61
per $C_9H_{10}O_2N_2$ calc. :	60,67	5,61	15,73

È poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool e nell'acqua; quasi insolubile anche a caldo negli altri comuni solventi organici.

Si scioglie nell'idrossido di sodio e nell'idrossido di ammonio con colorazione giallo-verde e riprecipita inalterato per aggiunta di acidi diluiti. È insolubile nei carbonati dei metalli alcalini; lentamente solubile a freddo nell'acido cloridrico diluito e nell' acido acetico glaciale.

Ridotto con acido iodidrico fornisce ammoniaca e metilamina: deve perciò essere considerato un N-etere ([5]).

Sciolto in acido acetico al 50 % e scaldato con fenilidrazina dà fenilgliossalosazone $C_6H_5.C(:N.NHC_6H_5).C(:N.NHC_6H_5).H$ il quale cristallizzato dall'alcool si presenta in rosette gialle fusibili a 154°, cioè a temperatura leggermente superiore a quella data da Laubmann ([6]).

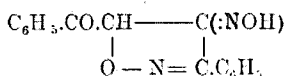
trov. % :	N 17,70
per $C_{20}H_{18}N_4$ calc. :	17,83

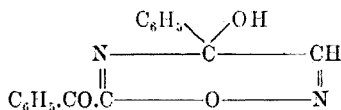
Fatto bollire brevemente con acido cloridrico al 20 % si trasforma in una sostanza giallognola che, purificata per ripetute precipitazioni con acido acetico dalla sua soluzione in idrossido di sodio diluito od in idrossido d'ammonio fonde a 220° con viva decomposizione.

trov. % :	N 10,17
per $C_{16}H_{12}O_3N_2$ calc. :	10,00

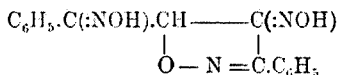
([5]) Anche in questo lavoro per distinguere gli O-dagli N-eteri sono ricorso alla riduzione con acido iodidrico e fosforo rosso, riconoscendo la metilamina che risulta dagli N-eteri col metodo di Valton (J. Chem. Soc., **124**, 40 (1925). ([6]) Ann., **243**, 247 (1888).

L'analisi e le proprietà di questa sostanza dimostrano la sua identità con la 1-fenil-3-benzoil-2-isossazolonossima:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.CH\text{——}C(:NOH) \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; O - N = C.C_6H_5 \end{array}$$

già ottenuta da Diels e Sasse ([7]) per anidrizzazione dell'isonitrosoacetofenone con acido cloridrico gassoso in soluzione eterea. Il modo come risulta dall'etere N-metilico della fenilgliossima conferma la struttura attribuita da Scholl ([8]) e non quella proposta da Diels e Sasse (loc. cit.) di 6-benzoil-4-idrossi-1,2,5-oxdiazina:

$$\begin{array}{lcr} & C_6H_5\diagdown\;\diagup OH & \\ N\text{———} & C & \text{———}CH \\ \| & & \| \\ C_6H_5.CO.C\text{———} & O & \text{———}N \end{array}$$

e che io avevo già esclusa nella Nota IX (loc. cit.).

D'altra parte ossimata secondo le indicazioni di detti Autori fornisce la 1-fenil-3-ossimino-benzoil-2-isossazolonossima:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C(:NOH).CH\text{——}C(:NOH) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\; | \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\; O - N = C.C_6H_5 \end{array}$$

fusibile a 218° con viva decomposizione, ed identica in tutte le sue proprietà al composto già ottenuto da Müller e Pechmann ([9]), poi da Scholl (loc. cit.) e da Korten e Scholl ([10]) in vari modi

trov. %: N 13,98

per $C_{16}H_{13}O_3N_3$ calc. : 14,23

L'etere N-metilico della fenilgliossima $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).H$ trattato con acido cloridrico etereo dà un cloridrato il quale è immediatamente decomposto dall'acqua calda in isonitrosoacetofenone $C_6H_5.CO.C(:NOH).H$ cristallizzabile dall'alcool in aghi giallini, fusibili a 129° senza decomposizione.

trov. %: N 9,49

per $C_8H_7N_2O_2$ calc. : 9,39

([7]) Ber., **40**, 4057 (1907). ([8]) Ber., **30**, 1312 (1897). ([9]) Ber., **22**, 2560 (1889). ([10]) Ber., **34**, 1909 (1901).

Per contro riscaldato brevemente con acido solforico concentrato si trasforma nell' etere N-metilico dell'ossima del cianuro di benzoile $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).CN$ il quale precipitato per diluizione con acqua e neutralizzazione con idrossido di ammonio e cristallizzato dall'acqua, ovvero dall'alcool, costituisce laminette madreperlacee bianche, fusibili a 132°, ed identiche in tutte le loro proprietà col composto già ottenuto da Zimmermann ([11]) per metilazione diretta dell'ossima del cianuro di benzoile $C_6H_5C.(:NOH).CN$ con ioduro di metile in presenza di metilato sodico.

trov. %: N 17,54.

per $C_9H_8ON_2$ calc. : 17,50.

Sospendendo l'etere N-metilico della fenilgliossima $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).H$ in cloroformio ed assoggettandolo all'azione di una corrente di cloro gassoso secco, esso cambia, dopo qualche istante, di aspetto, trasformandosi in cloroisonitrosoacetofenone $C_6H_5.CO.C(:NOH).Cl$, il quale cristallizzato dalla ligroina con aggiunta di carbone animale costituisce prismetti lucentissimi bianchi fusibili a 130-131° senza decomposizione conforme ai dati di Claisen e Manasse ([12]).

trov. %: N 7,62

per $C_8H_6O_2NCl$ calc. : 7,62

Infine se sull'etere N-metilico della fenilgliossima si fa agire l'idrossilamina si ottiene α-fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H$. A tale scopo basta trattare la sua soluzione in idrossido di sodio al 20 % con cloridrato di idrossilamina (due molecole) lasciare in riposo 12 ore ed acidificare con acido acetico diluito. L'α-fenilgliossima che in tal modo precipita fonde dopo cristallizzazione dall'acetone a 168°; dà il caratteristico sale di nichel verde solubile in acido acetico, e riscaldata con acido acetico diluito si isomerizza nella forma β fusibile a 180°.

Etere N-metilico della difenilgliossima (Etere N-metilico della benzildiossima). $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).C_6H_5$ — Aggiungendo alla soluzione raffreddata in ghiaccio dell'etere N-metilico della fenilgliossima $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).H$ in idrossido di sodio al 5 % una soluzione diluita di un piccolo eccesso di cloruro di fenildiazonio si inizia tosto un moderato sviluppo di azoto che prosegue per 24 ore, dopo le quali si filtra per separare una resina rosso-bruna e si acidifica il liquido basico con acido acetico diluito. La massa giallina che precipita, cristallizzata più volte dall'alcool fornisce l'etere N-metilico della difenilgliossima

([11]) J. prakt. Chem. (2) 66, 365 (1902). ([12]) Ann., 274, 66 (1893).

$C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).C_6H_5$ in laminette madreperlacee rosee fusibili a 185° con leggera decomposizione [13].

trov. %: N 11,02

per $C_{15}H_{14}O_2N_2$ calc. : 11,02

E' pochissimo solubile a caldo e quasi insolubile a freddo in alcool; un po' solubile a caldo e meno a freddo in alcool metilico e in acetone; pochissimo solubile in cloroformio ed in benzene; insolubile in ligroina.

Si scioglie lentamente in acido cloridrico diluito, è quasi insolubile in idrossido di sodio al 20 %; solubile invece in idrossido di sodio più diluito.

Ridotto come acido iodidrico dà metilamina ed ammoniaca: quindi è un N-etere.

Aggiungendo alla sua soluzione in idrossido di sodio al 10 % con qualche goccia di alcool metilico e raffreddata in ghiaccio, un piccolo eccesso della quantità teorica di solfato dimetilico (una molecola) si ha imbrunimento, sviluppo di metilamina e separazione di un olio che dopo qualche tempo diventa pastoso. Estraendo con etere, lavando la soluzione eterea con acido cloridrico al 2-5 % (per eliminare traccie di sostanze di natura basica), seccandola su solfato sodico anidro ed assoggettandola ad una corrente di acido cloridrico gassoso secco, si ottiene un cloridrato il quale, sciolto in acqua e neutralizzato con idrossido di ammonio, fornisce l'O,N-dimetiletere della β-benzildiossima (O, N-dimetiletere della α difenilgliossima) $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOCH_3).C_6H_5$ fusibile, dopo ripetute cristallizzazioni dalla ligroina, a 102-103° senza decomposizione, conforme ai dati di Brady e Perry (loc, cit.).

Etere-O-metilico dell' isonitrosoacetofenone $C_6H_5.CO.C(:NOCH_3).H$. — Conviene prepararlo trattando la soluzione acquosa del sale sodico dell'isonitrosoacetofenone $C_6H_5.CO.C(:NONa).H$ con un eccesso del teorico di solfato dimetilico. L'olio bruno che dopo qualche istante si separa, si estrae con etere; la soluzione eterea si lava con acido cloridrico diluito per asportare tracce di sostanze basiche, si elimina il solvente, si distilla il residuo col vapore e finalmente si fraziona a pressione ridotta. Si ottiene così un olio giallo-verde, di odore caratteristico, insolubile nell'acqua e nelle basi, miscibile coi comuni solventi organici, bollente a 152-153° senza decomposizione alla pressione di 60 mm.

trov. %: N 8,02

per C_9H_9ON calc. : 8,58

[13] Nelle acque madri alcooliche si riscontra un'altra sostanza che non ho potuto ottenere sufficientemente pura per l'analisi.

Scaldato in apparecchio a ricadere con acido cloridrico al 20 $^0/_0$ si decompone lentamente in acido benzoico ed in O-metilidrossilamina; ridotto con acido iodidrico fornisce esclusivamente ammoniaca: perciò deve essere considerato come un O-etere.

Scaldato leggermente in soluzione alcoolica con un piccolo eccesso della quantità teorica di fenilidrazina dà un *fenilidrazone* $C_6H_5.C(:N.NHC_6H_5).C(:NOCH_3).H$, il quale cristallizzato dall'alcool si presenta in bellissimi aghi gialli fusibili a 79° senza decomposizione.

trov. $^0/_0$: N 16,65

per $C_{15}H_{15}ON_3$ calc. : 16,60

E' molto solubile a caldo e meno a freddo in alcool; solubile a caldo e quasi insolubile a freddo in ligroina ed in eteri di petrolio; solubile a freddo negli altri solventi organici comuni.

Trattato con la quantità teorica di cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico sciolti in poca acqua dà un *semicarbazone* $C_6H_5.C(:N.NHCONH_2).C(:NOCH_3).H$ fusibile, dopo cristallizzazione dall'alcool, a 166° senza decomposizione

trov. $^0/_0$: N 26,65

per $C_{10}H_{12}O_2N_4$ calc. : 26,66

E' molto solubile a caldo e meno a freddo in alcool; discretamente solubile a freddo nei comuni solventi organici, eccettuata la ligroina.

Etere O-metilico della fenilgliossima (Ossima dell'etere O-metilico dell'isonitrosoacetofenone) $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOCH_3).H$ — Si ottiene col miglior rendimento trattando la soluzione alcoolica concentrata dell'etere O-metilico dell'isonitrosoacetofenone $C_6H_5.CO.C(:NOCH_3).H$ con una soluzione concentrata di un piccolo eccesso sulla quantità teorica di cloridrato di idrossilamina e scaldando a 50-60° per 24 ore. Diluendo con acqua si ha una massa bianca, che per cristallizzazione dalla ligroina fornisce bellissimi prismetti bianchi, fusibili a 113° senza decomposizione.

trov. $^0/_0$: N 15,71

per $C_9H_{10}O_2N_2$ calc. : 15,73

E' solubilissimo a freddo in acetone e cloroformio; un po' solubile in alcool, etere, benzene; discretamente solubile a caldo e quasi insolubile a freddo in ligroina ed in etere di petrolio.

Scaldato all'ebollizione con acqua si trasforma in fenilfurazano $C_6H_5.(C_2N_2O).H$ che, purificato per distillazione col vapore, fonde a 36° conforme a quanto è stato detto nella Nota IX (loc. cit.).

E' solubile nell'idrossido di sodio al 10 $^0/_0$; insolubile nell'idrossido di sodio più concentrato, il quale dopo qualche istante lo trasforma nell'ossima del cianuro di benzoile $C_6H_5.C(:NOH).CN$ che, precipitata

con acido acetico e cristallizzata dall'acqua si presenta in laminette bianche fusibili a 128° conforme ai dati di Meyer [14].

Trattando la soluzione basica di cui sopra con cloruro di benzoile si ottiene il *benzoilderivato dell'ossima del cianuro di benzoile* $C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5).CN$ cristallizzabile dall'alcool in prismetti bianchi fusibili a 129°, a temperatura cioè alquanto inferiore a quella del prodotto già ottenuto da Zimmermann (loc. cit.), ma identico con esso in tutte le sue proprietà.

trov. %: N 11,36

per $C_{15}H_{10}O_2N_2$ calc. : 11,20

Per ebollizione con acido cloridrico al 20 % si idrolizza immediatamente in idrossilamina e nell'etere O-metilico dell'isonitrosoacetofenone $C_6H_5.CO.C(:NOCH_3).H$. Ridotto con acido iodidrico fornisce esclusivamente ammoniaca; deve dunque essere considerato come un O-etere.

Acetilderivato $C_6H_5.C(:NOCOCH_3).C(:NOCH_3).H$ — Si ottiene acetilando a freddo con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso l'etere O-monometilico della fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOCH_3).H$. Cristallizzato dagli eteri di petrolio si presenta in bellissimi prismetti bianchi fusibili a 75° senza decomposizione.

trov. %: N 12,67

per $C_{11}H_{12}O_3N_2$ calc. : 12,72

E' solubile a freddo in etere. acetone, benzene, cloroformio; discretamente in alcool; solubile a caldo e meno a freddo in ligroina ed in etere di petrolio.

LXIV. **Eteri dimetilici.** - *Etere O,O-dimetilico della α-fenilgliossima* $C_6H_5.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).H$. — Si forma aggiungendo a poco a poco alla soluzione di α-fenilgliossima in idrossido di sodio al 20 % un eccesso della quantità teorica di solfato dimetilico e raffreddando in ghiaccio. Contemporaneamente risultano anche tracce di benzaldeide e di O-metiletere dell'ossima del cianuro di benzoile $C_6H_5.C(:NOCH_3).CN$; perciò è necessario estrarre con etere l'olio bruno che dopo qualche istante si separa, agitare la soluzione eterea con bisolfito sodico al 40 %, eliminare il solvente, distillare il residuo col vapore e frazionare ripetutamente a pressione ridotta il liquido volatile. Si ottiene così un olio mobile, giallino, di leggero odore gradevole, insolubile in acqua, solubile nei comuni solventi organici, bollente con leggera alterazione a 240° alla pressione di 740 mm. e a 137-38° senza decomposizione alla pressione di 40 mm.; ma che all'analisi si dimostra ancora non perfettamente puro. (Trov. %: N 13,59; per $C_{12}H_{10}O_2N_2$ calc. %: N 14,58).

[14] Ber., **21**, 1314 (1888).

Riscaldato con idrossido di sodio o con acido cloridrico si trasforma lentamente in ammoniaca ed in acido benzoico; ridotto con acido iodidrico fornisce esclusivamente ammoniaca: deve perciò essere considerato come un O-etere.

Etere O,O-dimetilico della β-fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3)H$. — Si forma insieme ad un po' di O,N-dietere aggiungendo a poco a poco alla soluzione della β-fenilgliossima in idrossido di sodio al 20 % un eccesso della quantità teorica di solfato dimetilico. Purificato per distillazione col vapore e cristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in laminette bianche fusibili a 72° senza decomposizione.

trov. %: N 14,38
per $C_{12}H_{10}O_2N_2$ calc. : 14,58
Criometria in benzene:
trov.: M 192-194
per $C_{12}H_{10}O_2N_2$ calc.: 192

E' insolubile in acqua; non molto solubile in alcool a freddo; solubile negli altri comuni solventi organici.

Fatto bollire con acido cloridrico al 20 % si decompone rapidamente dando origine all'etere O-metilico dell'isonitrosoacetofenone $C_6H_5.CO.C(:NOCH_3).H$ e ad O-metilidrossilamina; ridotto con acido iodidrico fornisce esclusivamente ammoniaca: deve perciò essere considerato come un O-etere.

Etere O,N-dimetilico della fenilgliossima $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOCH_3)H$. — Si forma per azione del solfato dimetilico sulla α fenilgliossima assieme all'O,O-dimetiletere, e sulla β-fenilgliossima insieme all'O,O-dimetiletere, ma si ottiene nel miglior modo trattando con un piccolo eccesso della quantità teorica di solfato dimetilico e raffreddando in ghiaccio la soluzione dell'etere N-metilico $C_6H_5.C(:N(CH_3):O).C(:NOH).H$ in idrossido di sodio al 20 %, o meglio ancora quella dell'etere O-metilico $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOCH_3).H$ in idrossido di sodio al 10 %, per il che si separa immediatamente in aghi bianchi fusibili, dopo cristallizzazione dalla ligroina, a 135° senza decomposizione.

trov. %: C 62,55 H 6,00 N 14,60
per $C_{10}H_{12}O_2N_2$ calc. : 62,50 6,25 14,58
Criometria in benzene:
trov.: M 189-192
per $C_{10}H_{12}O_2N_2$ calc.: 192

E' solubile a freddo nei comuni solventi organici, eccettuata la ligroina e gli eteri di petrolio nei quali è molto solubile a caldo e meno a freddo.

Si scioglie facilmente nell'acido cloridrico al 20 %; trattato in soluzione eterea con acido cloridrico gassoso dà un bellissimo cloridrato.

Riscaldato in apparecchio a ricadere con acido cloridrico diluito fornisce l'etere O-metilico dell'isonitrosoacetofenone $C_6H_5.CO.C(:NOCH_3).H$ ed N-metilidrossilamina; ridotto con acido iodidrico dà metilamina ed ammoniaca: deve perciò essere considerato come un O,N-dietere.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1926.

BORRINO B. — Ricerche sulle diossime. - (XXXVI).

LXV. **Fenilaminofenilgliossima.** — Nella Nota VIII [1] è stata descritta la fenilaminofenilgliossima $C_6H_5C(:NOH).C(:NOH).NHC_6H_5$ in una forma α fusibile a 188°, isomerizzabile per riscaldamento con acido acetico diluito in una forma β fusibile a 124°. Poichè in quell'epoca si riteneva ancora che delle due forme della benzildiossima (difenilgliossima) $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$, fusibili rispettivamente a 207° ed a 237°, la stabile fosse quella fondente più basso, non si diede importanza al fatto che i punti di fusione delle due fenilaminofenilgliossime erano in disaccordo colla regola per la quale la forma stabile di una sostanza ha sempre un punto di fusione più elevato della forma labile.

Successivamente, nella Nota XV [2], è stato dimostrato che la difenilgliossima fusibile a 207° (detta comunemente β-benzildiossima) si trasforma, sia per riscaldamento con acido acetico diluito, che per fusione, nella difenilgliossima fusibile a 237° (detta comunemente α-benzildiossima), cioè che anche per le due suddette difenilgliossime (benzildiossime) la forma labile è quella fondente più basso; e, d'altra parte, nè la fenilaminofenilgliossima p. f. 188°, nè la difenilgliossima p. f. 207°, le quali si devono considerare come forme α, dànno sale di nichel; mentre lo dànno la fenilaminofenilgliossima p. f. 124° e la difenilgliossima p. f. 237°, le quali sono per conseguenza forme β.

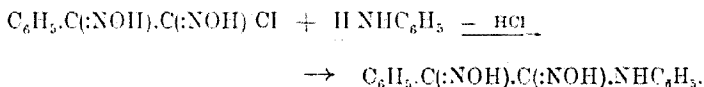
Ho ora creduto opportuno di eseguire alcune esperienze per accertarmi:

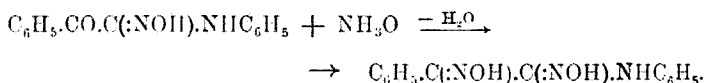
1) se il punto di fusione attribuito alla β-fenilaminofenilgliossima fosse esatto;

[1] Questa Gazzetta, **53**, 306 (1923). [2] Questa Gazzetta, **53**, 713 (1923).

2) se eventualmente quest'ultima non fosse una vera forma β, cioè se differisse dalla forma α per qualche altra proprietà più importante di quelle già note.

E siccome detta diossima era stata ottenuta per riscaldamento della forma α con acido acetico diluito e per azione dell'anilina sulla fenilclorogliossima (loc. cit.).

$$C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH)Cl + HNHC_6H_5 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NHC_6H_5.$$

ho pensato di prepararla in un terzo modo, cioè ossimando la corrispondente monossima

$$C_6H_5.CO.C(:NOH).NHC_6H_5 + NH_3O \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NHC_6H_5.$$

A tale scopo gr. 5 di quest'ultima (descritta da Rheinboldt e Schmitz-Dumont ([3]) sotto il nome di anilinoisonitrosoacetofenone) furono trattati con gr. 4 di idrossido di sodio sciolti in 15 cc. di acqua ed alla sospensione del sale sodico risultante si aggiunsero, poco a poco e raffreddando gr. 4,5 di cloridrato di idrossilamina polverizzato, per il che si ottenne un liquido limpido rosso bruno, il quale, dopo 12 ore, fu acidificato leggermente con acido acetico. Precipita così una sostanza bianca che cristallizza dall'alcool acquoso in prismetti bianchi fusibili a 123-124° con decomposizione, che dà un sale di nichel cristallizzabile dal cloroformio in aghi rosso-bruni fusibili a 268°, e che per trattamento con anidride acetica si trasforma in un diacetilderivato fusibile a 150°; vale a dire una sostanza identica in tutte le sue proprietà alla β-fenilaminofenilgliossima ottenuta cogli altri procedimenti.

Ho però successivamente trovato che mentre la forma α della fenilaminofenilgliossima dà un dibenzoilderivato $C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).NHC_6H_5$ p. f. 201° (loc. cit.), la forma β sciolta in idrossido di sodio al 20 % e trattata con clorurod i benzoile, nelle identiche condizioni, fornisce un *tribenzoilderivato* $C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).N(COC_6H_5).C_6H_5$, il quale cristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in aghetti bianchi fusibili a 157-158° senza decomposizione ed è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool; discretamente solubile

([3]) Ann., 444, 128 (1925).

a caldo e poco a freddo in cloroformio, benzene ed acetone; insolubile in etere ed in ligroina.

trov. %: N 7,48.

per $C_{35}H_{23}O_5N_3$ calc. : 7,40.

Ed un fatto analogo si verifica anche per la monossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).NHC_6H_5$ (anilinoisonitrosoacetofenone) dalla quale ho, come fu detto poc'anzi, ottenuto la β-fenilaminofenilgliossima; poichè essa può dare un monoacetilderivato ed un dibenzoilderivato.

Il *monoacetilderivato* $C_6H_5.CO.C(:NOCOCH_3).NHC_6H_5$ si ottiene sciogliendo la monossima in anidride acetica ed eliminando l'eccesso di questa nel vuoto. Cristallizzato dall'alcool si presenta in aghetti bianchi fusibili a 126°.

trov. %: N 9,98.

per $C_{16}H_{14}O_3N_2$ calc. : 9,93.

E' un po' solubile a caldo in acqua; poco a freddo e discretamente a caldo in alcool e benzene; poco solubile in etere; solubile a freddo in cloroformio ed acetone; insolubile in ligroina.

Il *dibenzoilderivato* $C_6H_5.CO.C(:NOCOC_6H_5).N(COC_6H_5).C_6H_5$ si forma sciogliendo la monossima in idrossido di sodio al 20 % ed addizionando cloruro di benzoile, e cristallizza dall'alcool in aghetti bianchi fusibili a 158-159° senza decomposizione.

trov. %: N 6,20.

per $C_{28}H_{20}O_4N_2$ calc. : 6,24.

E' molto solubile a caldo e poco a freddo in alcool; discretamente solubile a caldo e meno a freddo in etere e benzene; pochissimo solubile in ligroina anche a caldo; solubile a freddo in cloroformio ed acetone.

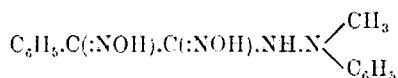
Ho infine tentato di ossimare l'altra monossima del fenilaminofenildichetone, cioè la fenilisonitrosoacetanilide $C_6H_5.C(:NOH).CO.NHC_6H_5$, che ho preparato secondo le indicazioni di Borsche e Fritsche [4]; ma in nessun modo sono riuscito a farla reagire coll' idrossilamina. Accennerò tuttavia al fatto che benzoilandola in soluzione basica essa, a differenza del suo isomero $C_6H_5.CO.C(:NOH).NHC_6H_5$, dà un *monobenzoilderivato* $C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5).CO.NHC_6H_5$ il quale cristallizza dall'alcool in aghetti fusibili a 157-158° ed è insolubile in etere ed in ligroina; solubile a freddo in cloroformio ed in acetone; molto solubile a caldo e poco a freddo in alcool ed in benzene.

trov. %: N 8,17.

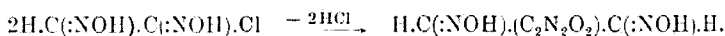
per $C_{21}H_{16}O_3N_2$ calc. : 8,13.

(4) Ber., 59, 272 (1926).

Dai risultati delle esperienze su riferite appare che la differenza tra la fenilaminofenilgliossima fusibile a 188° e quella fusibile a 124° è più grande della differenza esistente tra la forma α e la forma β di tutte le altre diossime studiate nel corso di queste ricerche. Essa deve attribuirsi all'iminogruppo, la cui influenza si manifesta in modo anche più evidente in altre gliossime contenenti il gruppo $=NH$. Infatti mentre la β-fenilaminofenilgliossima esiste allo stato libero e presenta soltanto un'anomalia nel punto di fusione, dal sale di nichel della β-metilaminofenilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).NHC_6H_5$ per trattamento con acidi minerali si ottiene una sostanza che si altera immediatamente ([5]), e dal sale di nichel della β-fenilidrazinometilfenilgliossima

$$C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NH.N\langle^{CH_3}_{C_6H_5}$$

per azione degli acidi risulta un composto affatto diverso della gliossima corrispondente e sul quale riferirò più tardi.

LVI. **Diossime dei perossidi delle diacilgliossime.** — Dopo quanto fu pubblicato nelle Note XIV e XXII ([6]) sulle diossime dei perossidi della diacetilgliossima $CH_3.C(:NOH).(C_2N_2O_2).C(:NOH)\ CH_3$ e della dibenzoilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).(C_2N_2O_2).C(:NOH).C_6H_5$ e sui loro prodotti di deidrogenazione, cioè sui diperossidi delle tetraossime, si prospettava molto interessante lo studio della più semplice fra le suddette diossime, la diossima del perossido della diformilgliossima $H.C(:NOH).(C_2N_2O_2).C(:NOH).H$, la quale si doveva poter ottenere in modo analogo alle precedenti, vale a dire per azione del carbonato sodicosulla clorogliossima.

$$2H.C(:NOH).C(:NOH).Cl \xrightarrow{-2HCl} H.C(:NOH).(C_2N_2O_2).C(:NOH).H.$$

Le ricerche al riguardo erano già ben avviate quando comparve un lavoro di H. Wieland ([7]) ove l'Autore, colla sua ben conosciuta abilità sperimentale, identificava la diossima del perossido della diformilgliossima coll'acido isocianilico $C_3H_3O_3N_3$ di Scholvein ([8]) e ne faceva lo studio completo, considerandolo come un trimero dell'acido fulminico.

Tra gli scopi che mi ero prefisso c'era però anche lo studio del comportamento delle diossime dei perossidi verso la fenilidrazina, sui cui risultati qui riferisco, limitandomi, naturalmente, alle due diossime

([5]) Questa Gazzetta, 53, 310 (1923). ([6]) Questa Gazzetta, 53, 708 (1923) e 55, 67 (1925). ([7]) Ann., 444. 7 (1925). ([8]) J. pr. ch., 32, 477 (1885).

descritte nelle Nota XIV (loc. cit.), e che è stato fatto per poter ottenere direttamente dalle diossime dei perossidi le tetraossime corrispondenti, cioè la dimetiltetrachetonossima $CH_3.[C(:NOH)]_4.CH_3$, non conosciuta; e la difeniltetrachetonossima $C_6H_5.[C(:NOH)].C_6H_5$ già preparata da Angeli (3), idrogenando il dibenzoilperossido $C_6H_5.CO.(C_2N_2O_2).CO.C_6H_5$ e poi ossimando la dibenzoilgliossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOH).CO.C_6H_5$.

Ora mentre la fenilidrazina riduce con grande facilità la diossima del perossido della dibenzoilgliossima nella tetraossima del difeniltetrachetone, essa trasforma sempre, in qualsiasi condizione si operi, la diossima del perossido della diacetilgliossima nella fenilidrazonossima del perossido stesso $CH_3.C(:N.NHC_6H_5).(C_2N_2O_2).C(:NOH).CH_3$. Lo sviluppo di azoto che accompagna anche questa seconda reazione e lo scarso rendimento in detto composto sono indizio di una riduzione del perossido in tetraossima, la quale però non si può isolare, neppure riducendo col metodo di Angeli la diossima del perossido.

Fenilidrazonossima del perossido della diacetilgliossima $CH_3.C(:N.NHC_6H_5).(C_2N_2O_2).C(:NOH).CH_3$. — Gr. 5 di diossima del perossido della diacetilgliossima $CH_3.C(:NOH).(C_2N_2O_2).C(:NOH).CH_3$, gr. 5 di fenilidrazina e 50 cc. di acido acetico al 50 % si riscaldano su bagno di acqua bollente, per il che ha luogo sviluppo gassoso ed imbrunimento del liquido. Dopo 2 ore si diluisce con acqua ghiacciata, si lava con benzene la massa pastosa che precipita e la si cristallizza ripetutamente dall'alcool. Si ottiene in tal modo la *fenilidrazonossima* in tavole rettangolari leggermente giallo-brune, fusibili a 202-203° con viva decomposizione, imbrunendo qualche grado prima.

trov. %:	C 52,30;	H 4,50;	N 25,11.
per $C_{12}H_{13}O_3N_5$ calc. :	52,36;	4,73;	25,54.

È molto solubile a caldo e poco a freddo in alcool; quasi insolubile negli altri comuni solventi organici. Si scioglie nell' idrossido di sodio diluito con colorazione gialla, e riprecipita inalterata se si acidifica subito la soluzione, poichè col tempo questa si altera. Si scioglie a freddo nell'acido solforico concentrato colorandolo prima in giallo poi in rosso e finalmente in violetto.

Riscaldata debolmente con anidride acetica si trasforma nell'*acetilderivato* $CH_3.C(:NNHC_6H_5).(C_2N_2O_2).C(:NOCOCH_3)CH_3$ il quale si separa col raffreddamento, e cristallizzato dall'alcool si presenta in fini aghetti giallognoli fusibili a 182-183° con decomposizione.

trov. %:	N 22,15; 22,22.
per $C_{14}H_{15}O_4N_5$ calc. :	22,08.

(3) Questa Gazzetta, 23. 419 (1893).

È poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool ed in benzene; quasi insolubile in etere ed in ligroina; solubile a freddo in acetone ed in cloroformio.

Tetraossima del difeniltetrachetone $C_6H_5.[C(:NOH)]_4.C_6H_5$. — Si separa poco a poco riscaldando su bagno d'acqua bollente una soluzione alcoolica di diossima del perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).(C_2N_2O_2).C(:NOH).C_6H_5$ e di fenilidrazina. Cristallizzato dall'acetone si presenta in prismetti bianchi i quali fondono con decomposizione a temperatura compresa fra 220° e 250° a seconda del modo di riscaldamento.

trov. %: N 16,90.

per $C_{16}H_{14}O_4N_4$ calc. : 17,17.

Benzoilato in soluzione basica si trasforma nel tetrabenzoilderivato $C_6H_5.[C(:NOCOC_6H_5)]_4.C_6H_5$ fusibile a 263-264° conforme ai dati riferiti nella Nota XIV [10].

trov. %: N 7,55.

per $C_{44}H_{30}O_8N_4$ calc. : 7,54.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1926.

[10] Questa Gazzetta, 53 712 (1923).

AVOGADRO L. e VIANELLO A. — Ricerche sulle diossime. - (XXXVII).

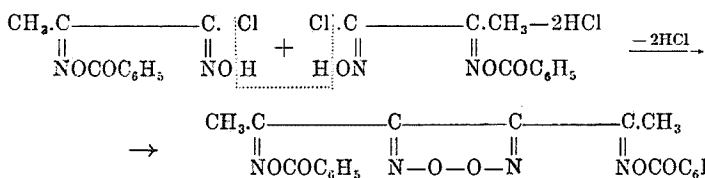
La metilclorogliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Cl$, della quale ci siamo già più volte occupati in questa serie di ricerche, non è benzoilabile nè col metodo di Schotten e Baumann nè con quello di Jacob e Heidelberger [1] perchè reagisce sia con l'idrossido di sodio che con l'acetato sodico dando origine alla metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$.

Noi abbiamo ora trovato che essa per semplice riscaldamento a 100° con cloruro di benzoile si trasforma in un monobenzoilderivato al quale spetta indubbiamente la struttura $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOH).Cl$ perchè:

[1] Am. Chem. Soc., 39, 1439 (1917).

1) trattato con carbonato sodico dà origine al dibenzoilderivato della diossima del perossido della diacetilgliossima:

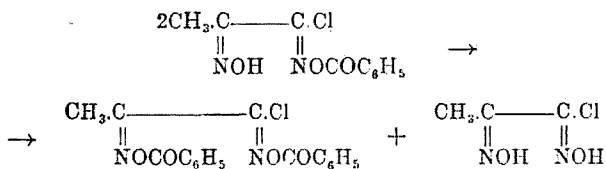
$$\begin{array}{llcllc} CH_3.C\text{———} & C.\ Cl & & Cl.C\text{———} & C.CH_3 & \\ \;\; \Vert & \;\Vert & + & \;\;\Vert & \;\Vert & \xrightarrow{-2HCl} \\ NOCOC_6H_5 & NO\ H & & H\ ON & NOCOC_6H_5 & \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{llll} CH_3.C\text{———} & C\text{———} & C\text{———} & C.CH_3 \\ \;\; \Vert & \Vert & \;\;\;\;\;\Vert & \Vert \\ NOCOC_6H_5 & N-O & -O-N & NOCOC_6H_5 \end{array}$$

2) trattato con ammoniaca si trasforma nel monobenzoilderivato della metilaminogliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOH).NH_2$ a sua volta facilmente benzoilabile nel dibenzoilderivato $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).NH_2$.

Ossimando il benzoilderivato del cloroisonitrosoacetone $CH_3.CO.C(:NOCOC_6H_5).Cl$ siamo poi riusciti ad ottenere un altro monobenzoilderivato della metilclorogliossima la cui costituzione $CH_3.C(:NOH).C(:NOCOC_6H_5).Cl$ risulta sia dal suo modo di preparazione, sia dal fatto che, benzoilato, fornisce il dibenzoilderivato della metilclorogliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).Cl$.

Il monobenzoilderivato della metilclorogliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOCOC_6H_5)Cl$ ottenuto indirettamente partendo dal cloroisonitrosoacetone ha comportamento affatto differente dal suo isomero $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOH).Cl$ proveniente dalla benzoilazione della metilclorogliossima. Infatti esso, a differenza di quest'ultimo, nelle identiche condizioni di esperienza, non reagisce col carbonato sodico, mentre è trasformato dall' idrossido di sodio e dall'idrossido di ammonio nel dibenzoilderivato della metilclorogliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).Cl$ ed in metilclorogliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Cl$, la quale reagendo a sua volta con l'idrossido di sodio o con l'idrossido di ammonio, dà origine a metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ od a metilaminogliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$.

$$\begin{array}{lll} 2CH_3.C\text{——} & C.Cl & \\ \;\;\;\;\;\;\Vert & \Vert & \rightarrow \\ \;\;\;\;NOH & NOCOC_6H_5 & \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{llcll} CH_3.C\text{————} & C.Cl & & CH_3.C\text{——} & C.Cl \\ \;\;\Vert & \Vert & + & \;\;\;\Vert & \Vert \\ NOCOC_6H_5 & NOCOC_6H_5 & & \;NOH & NOH \end{array}$$

Di queste reazioni non ci è ancora stato possibile di stabilire una interpretazione soddisfacente ma, poichè da esperienze preliminari ci

risulta che, verso il cloruro di benzoile, la fenilclorogliossima C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl si comporta in modo analogo alla metilclorogliossima, torneremo quanto prima sull'argomento estendendo le nostre ricerche anche alla clorogliossima H.C(:NOH).C(:NOH).Cl.

Ad ogni modo è certo che l'azione *anormale* del cloruro di benzoile sulla metilclorogliossima è dovuta alla presenza del cloro nella molecola: infatti per benzoilazione diretta a 100° la metilgliossima CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H (la quale differisce dalla metilclorogliossima CH_3.C(:MOH).C(:NOH).Cl unicamente per il fatto di avere un atomo di idrogeno al posto dell'atomo di cloro) dà il dibenzoilderivato *normale* CH_3.C(:NOCOC$_6H_5$).C(:NOCOC$_6H_5$).H.

LVIII. **Benzoilderivati della metilclorogliossima.** – *2-benzoilderivato della metilclorogliossima* CH_3.C(:NOCOC$_6H_5$).C(:NOH).Cl. — Si ottiene scaldando su bagno d'acqua bollente la metilclorogliossima con un piccolo eccesso sul teorico di cloruro di benzoile fino a cessazione dello sviluppo di acido cloridrico. Il prodotto della reazione, lavato con ligroina e cristallizzato dall'alcool, fornisce aghetti bianchi fusibili a 187° senza decomposizione.

trov. %: N 11,45 ; Cl 14,52.
per $C_{10}H_9O_3N_2Cl$ calc. : 11,64 ; 14,76.

E' discretamente solubile a caldo e meno a freddo in alcool ed etere, pochissimo a caldo e meno a freddo in benzene e cloroformio, quasi insolubile in ligroina.

Sciolto in etere ed agitato per qualche ora con una soluzione di carbonato o di idrossido di sodio al 5 % si trasforma nel dibenzoildevato della diossima del perossido della diacetilgliossima CH_3.C(:NOCOC$_6H_5$).($C_2N_2O_2$).C(:NOCOC$_6H_5$).CH_3 che in parte si separa ed in parte rimane disciolto nell'etere, dal quale si può ottenere per evaporazione. Cristallizzato dall'alcool si presenta in aghi bianchi fusibili a 160° senza decomposizione ed è, in tutte le sue proprietà, identico col prodotto che risulta dalla benzoilazione diretta della diossima del perossido della diacetilgliossima CH_3.C(:NOH).($C_2N_2O_2$).C(:NOH).CH_3 ([2]).

Agitando invece la soluzione eterea del 2-benzoilderivato della metilclorogliossima con idrossido di ammonio 6N si ottiene il *2-benzoilderivato della metilaminogliossima* CH_3.C(:NOCOC$_6H_5$).C(:NOH).NH_2, il quale, isolato per evaporazione della soluzione eterea e cristallizzato dall'alcool si presenta in aghi bianchi fusibili a 153-154° senza decomposizione.

trov. %: N 18,84.
per $C_{10}H_{11}O_3N_3$ calc. : 19,00.

([2]) Nota XIV. Questa Gazzetta, 53, 710 (1923).

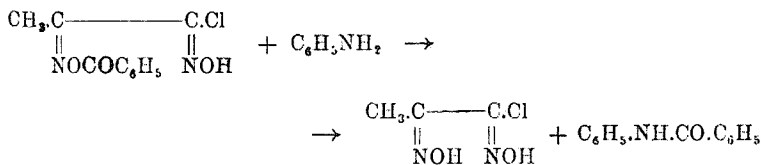
E' molto solubile a caldo e poco a freddo in alcool; poco solubile in etere; pochissimo in benzene e cloroformio; quasi insolubile in ligroina.

E' solubile già a freddo negli acidi diluiti; trattato con acido cloridrico etereo dà un cloridrato insolubile nell'etere.

Scaldato per qualche ora e 100° con un piccolo eccesso sul teorico di cloruro di benzoile si trasforma, con svolgimento di acido cloridrico, nel dibenzoilderivato della metilaminogliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).NH_2$ fusibile, dopo cristallizzazione dall'alcool, a 206° senza decomposizione ed identico in tutte le sue proprietà col prodotto che ottiene benzoilando la metilaminogliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ [3].

Scaldando il 2 benzoilderivato della metilclorogliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOH).Cl$ con un eccesso di anilina in soluzione alcoolica e diluendo con acqua precipita benzanilide $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ fusibile a 163° dopo cristallizzazione della ligroina, mentre nelle acque madri si riscontra metilaminofenilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).NH.C_6H_5$ che si può isolare sotto forma di sale di nichel, cristallizzabile dal benzene in laminette splendenti di color rosso-vinoso fusibili a 242° con decomposizione e già descritto nella Nota VIII [4]. La reazione si può spiegare senza difficoltà ammettendo che, in un primo tempo l'anilina idrolizzi il benzoilderivato e che, successivamente, la metilclorogliossima reagisca con l'eccesso di anilina per dare la metilaminofenilgliossima.

$$\begin{array}{l}CH_3.C\text{———}C.Cl\\ \quad\| \qquad\quad \|\\ \quad NOCOC_6H_5 \; NOH\end{array} + C_6H_5NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l}CH_3.C\text{——}C.Cl\\ \quad\| \qquad \|\\ \quad NOH \; NOH\end{array} + C_6H_5.NH.CO.C_6H_5$$

1-benzoilderivato della metilclorogliossima (ossima del benzoilderivato del cloroisonitrosoacetone) $CH_3.C(:NOH).C(:NOCOC_6H_5).Cl$. — Si ottiene nel miglior modo scaldando per qualche tempo a 40-50° la soluzione alcoolica del benzoilderivato del cloroisonitrosoacetone $CH_3.CO.C(:NOCOC_6H_5).Cl$, preparato secondo le indicazioni di Rheinboldt e Schmitz-Dumont [5], con una soluzione di un piccolo eccesso di cloridrato

[3] Nota II. Questa Gazzetta, 52, 297 (1922). [4] Questa Gazzetta, 53, 311 (1923). [5] Ann., 444, 119 (1925).

di idrossilamina in poca acqua, per il che si separa senz'altro puro in aghi bianchissimi fusibili a 179° senza decomposizione.

trov. %: N 11,37; Cl 14,83.

per $C_{10}H_9O_3N_2Cl$ calc. : 11,64; 14,76.

E' solubile a caldo e meno a freddo in alcool e benzene, discretamente solubile in etere ed in acetone, quasi insolubile in ligroina.

2-acetil-1-benzoilderivato della metilclorogliossima $CH_3.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOC_6H_5).Cl$. — Si ottiene acetilando il su descritto 1-benzoilderivato con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso e, cristallizzato dall'alcool, si presenta in prismetti bianchi fusibili a 149° senza decomposizione.

trov. %: N 9,62.

per $C_{12}H_{11}O_4N_2Cl$ calc. : 9,91.

E' discretamente solubile a caldo e meno a freddo in alcool, benzene, toluene; solubile a freddo in acetone e cloroformio; quasi insolubile in etere e ligroina.

Dibenzoilderivato della metilclorogliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).Cl$. — Si forma scaldando su bagno d'acqua bollente l'1-benzoilderivato della metilclorogliossima con un piccolo eccesso sul teorico di cloruro di benzoile. Cessato lo sviluppo di acido cloridrico, si lava con etere il prodotto della reazione e lo si cristallizza dal toluene ottenendolo in tal modo in laminette bianchissime fusibili a 221-222° senza decomposizione.

trov. %: N 8,15.

per $C_{17}H_{13}O_4N_2Cl$ calc. : 8,12.

E' pochissimo solubile anche a caldo in alcool, etere, acetone; un po' più in cloroformio; discretamente a caldo e meno a freddo in benzene e toluene; insolubile in ligroina.

Il medesimo dibenzoilderivato risulta anche per azione dell'idrossido di sodio (ma non del carbonato sodico) sull'1-benzoilderivato della metilclorogliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOCOC_6H_5).Cl$. Infatti, agitando la soluzione eterea di quest'ultimo con idrossido di sodio al 5 % si separa tosto dall'etere una sostanza solida che, cristallizzata dal toluene, fornisce laminette bianche fusibili a 221-222° ed identiche in tutte le loro proprietà col prodotto precedentemente descritto; mentre nella soluzione basica intensamente colorata in giallo si può dimostrare la presenza della metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ acidificando con acido acetico, addizionando acetato di nichel e quindi basificanod con idrossido di ammonio in modo da ottenere il tetraidrato del [dimetilidrossigliossimo] nicheloato di ammonio in laminette rosso-aranciato ([6]).

([6]) Nota XXVI. Questa Gazzetta, 55, 460 (1925).

In modo analogo, agitando la soluzione eterea dell'1-benzoilderivato della metilclorogliossima con idrossido di ammonio 6 N si ha immediata separazione del dibenzoilderivato della metilclorogliossima [7] mentre nella soluzione basica si riscontra metilaminogliossima $CH_3.C(:NOH).C(.NOH).NH_2$ isolabile dal suo sale di nichel col metodo descritto nella Nota II (loc. cit.).

Azione del cloruro di benzoile sulla metilgliossima. — Scaldando per due ore su bagno d'acqua bollente la metilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H$ con un piccolo eccesso di cloruro di benzoile si ha imbrunimento e sviluppo di acido cloridrico. La massa solida, lavata con ligroina e cristallizzata dall'alcool con aggiunta di carbone animale costituisce aghi bianchi fusibili a 173-174° senza decomposizione ed identici in tutte le loro proprietà col dibenzoilderivato ella dmetilgliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).H$ già descritto nella Nota I [8] e che risulta benzoilando in soluzione piridinica la metilgliossima.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1926.

PONZIO G. e RUGGERI G. — Ricerche sulle diossime. [1] - (XXXVIII).

Con questa Nota iniziamo uno studio d'insieme sul comportamento dei così detti *perossidi delle diossime* verso alcuni reattivi, comprendendo, per semplicità, sotto la denominazione di *perossidi* tutti i composti che risultano dalla deidrogenazione delle gliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).R_1$, ove R ed R_1 possono essere H, alchili, arili, acili, ecc.

Riferendoci per ora soltanto all'*anidride acetica* soggiungeremo che, da esperienze di Hoileman, di Avogadro e nostre, risulta che reagiscono con essa:

il perossido della α-fenilgliossima $C_6H_5.C_2N_2O_2H$ [2]; il perossido della α-p-tolilgliossima $CH_3.C_6H_4.C_2N_2O_2H$ [3]; il perossido della diben-

[7] Nella soluzione eterea rimane, insieme a tracce del dibenzoilderivato, una sostanza bianca che ci riserviamo di meglio identificare. [8] Questa Gazzetta, 51, 216 (1921). Il punto di fusione del dibenzoilderivato della metilgliossima è 173-174° e non 163-164° come, per un errore di stampa, era stato riferito nella Nota su citata.

[1] Il presente lavoro fu eseguito quattro anni fa, e ne abbiamo ritardata la pubblicazione, volendo prima ottenere l'ac. benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOOH).H$, descritto nella Nota XXXI (questa Gazzetta, 56, 490 (1926). [2] Nota XI, questa Gazzetta, 53, 379 (1923). [3] Nota XVIII, questa Gazzetta, 53, 824 (1923).

zoilgliossima $C_6H_5.CO(C_2N_2O_2)CO.C_6H_5$ [4] ed il perossido della di -p-toluilgliossima $CH_3.C_6H_4.CO(C_2N_2O_2)CO.C_6H_4.CH_3$ [5]; mentre non reagiscono:

il perossido della β-fenilgliossima $C_6H_5.C_2N_2O_2H$ [6]; il perossido della β-p-tolilgliossima $CH_3.C_6H_4.C_2N_2O_2H$ [7]; il perossido della difenilgliossima $C_6H_5(C_2N_2O_2)C_6H_5$; il perossido della metilfenilgliossima $CH_3(C_2N_2O_2)C_6H_5$ [8]; il perossido della metilanisilgliossima $CH_3(C_2N_2O_2)C_6H_4.OCH_3$; il perossido della β-metilbenzoilgliossima $CH_3(C_2N_2O_2)CO.C_6H_5$ [9]; il perossido della dianisilgliossima $CH_3O.C_6H_4(C_2N_2O_2)C_6H_4.OCH_3$ [10] ed il perossido della β-naftochinondiossima $C_{10}H_6(N_2O_2)$.

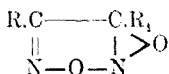
I perossidi della α-fenil- e della α-p-tolilgliossima danno un monoacetilderivato, il che appare logico quando per essi si adotti la nostra formola di ossidi dei nitrili degli α-ossiminoacidi R.C(:NOH).CNO; i perossidi della dibenzoil- e della di-p-toluilgliossima addizionano invece una molecola di anidride acetica nel modo che spiegheremo più avanti.

Fra la *forma* della gliossima da cui un perossido deriva ed il comportamento di quest'ultimo non esiste alcun rapporto: infatti mentre i perossidi di certe forme α reagiscono coll'anidride acetica e quelli delle rispettive forme β non reagiscono si hanno casi in cui sono soltanto i perossidi delle forme β quelli che reagiscono; ed infine ci sono gliossime le cui diverse forme dànno il medesimo perossido che non reagisce [11].

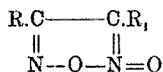
Per contro, i perossidi possono essere divisi in tre categorie, e cioè:

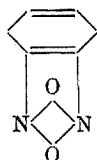
a) perossidi che sono gli ossidi dei nitrili degli ossiminoacidi R.C(:NOH).CNO;

b) perossidi che sono *furossani* vale a dire che hanno non la formula primitivamente proposta da Wieland [12]:

```
R.C———C.R₁
 ‖      | >O
 N—O—N
```

[4] *Holleman*, Ber., 21, 2839 (1888). [5] *Holleman*, Rec. Trav. Chim., 6, 85 (1887). [6] Nota XXVII, questa Gazzetta, 56, 698 (1925). [7] Questo nuovo perossido, che abbiamo già ottenuto da qualche tempo, sarà descritto in altra occasione. [8] Nota XIX, questa Gazzetta, 54, 545 (1924). [9] Nota III, questa Gazzetta, 52, II, 145 (1922). [10] Questa Gazzetta, 36, II, 595 (1906). [11] Inoltre non tutte le gliossime dànno perossidi. [12] Ann., 358, 36 (1906).

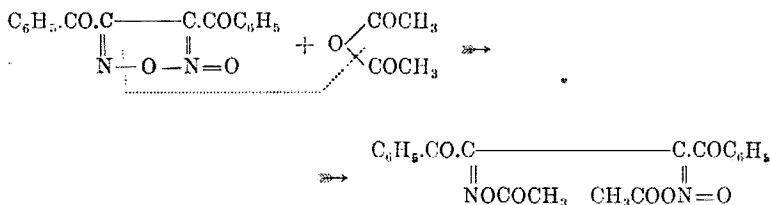
ma quella adottata più tardi da detto Autore, di *ossidi di furazani* (che effettivamente è di Werner):

$$\begin{array}{c} R.C\text{——}C.R_1 \\ \| \quad\quad \| \\ N\text{--}O\text{—}N{=}O \end{array}$$

c) perossidi aventi indubbiamente la formola di Green e Rowe [13]

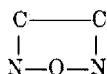
$$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \quad\quad | \\ N \langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \rangle N \end{array}$$

Contro la nostra formola di nitrilossidi non sono fin'ora state sollevate obbiezioni; invece la formola furossanica si presta a qualche critica perchè *asimmetrica.* Tuttavia, pur escludendo che, contrariamente a quanto ammette Wieland, essa sia valida per tutti i perossidi [14], siamo d'opinione che si possa accettare pel perossido della dibenzoilgliossima e pei suoi omologhi, e ciò non soltanto per le ragioni già esposte nella Nota XXXI [15], ma anche perchè permette di interpretare senza difficoltà il comportamento dei suddetti perossidi verso l'anidride acetica.

Secondo noi questa si addizionerebbe al dibenzoilperossido così:

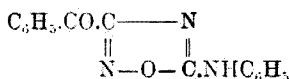
$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO.C\text{——}C.COC_6H_5 \\ \| \quad\quad\quad \| \\ N\text{—}O\text{—}N{=}O \end{array} + O\begin{array}{l} \diagup COCH_3 \\ \diagdown COCH_3 \end{array} \longrightarrow$$

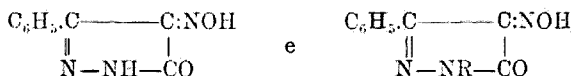
$$\longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.CO.C\text{————————}C.COC_6H_5 \\ \| \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ NOCOCH_3 \quad CH_3COON{=}O \end{array}$$

[13] Chem. Soc., 103, 897 (1913). [14] Abbiamo infatti già dimostrato, nel corso di queste ricerche, che essa è da escludersi pei perossidi delle forme α delle gliossime R.C(:NOH).C(:NOH).H. [15] Questa Gazzetta, 56, 490 (1926).

dando origine al diacetil-benzoilderivato dell'acido benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(:NOCOCH_3).C(:NOOCOCH_3)(COC_6H_5)$ cioè ad un composto nel quale non esiste più il ciclo pentaatomico:

$$\begin{array}{ccc} C & — & C \\ | & & | \\ N & —O— & N \end{array}$$

del perossido primitivo [16]. Infatti detto composto:

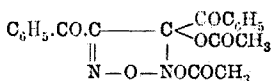
1°) reagendo coll'anilina dà acido benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOOH).H$, acetanilide e benzanilide $C_6H_5.CO.C(:NOCOCH_3).C(:NOOCOCH_3)(COC_6H_5)+3C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOOH).H+2C_6H_5NHCOCH_3+C_6H_5NHCOC_6H_5$; mentre collo stesso reattivo il dibenzoilperossido dà benzanilide e 3-benzoil-5-aminofenilazossima [17]:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.CO.C & — & N \\ \| & & \| \\ N & —O— & C.NHC_6H_5 \end{array}$$

2°) reagendo coll'idrazina e colle idrazine monosostituite $H_2N.NHR$ dà origine agli ossiminopirazoloni:

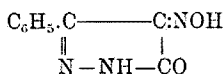
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & — & C:NOH \\ \| & & | \\ N & —NH— & CO \end{array} \quad e \quad \begin{array}{ccc} C_6H_5.C & — & C:NOH \\ \| & & | \\ N & —NR— & CO \end{array}$$

i quali si possono ottenere anche dall'acido benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOOH).H$, ma non risultano dal dibenzoilperossido;

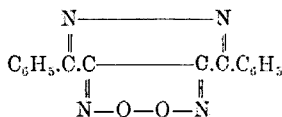
---

[16] Conseguentemente escludiamo anche la struttura proposta, senza alcuna conferma sperimentale, da Boeseken e Bastet (Rec. Trav. Chim., 31, 207 (1912), i quali adottando la prima delle due formole furossaniche suaccennate, ammettono che l'anidride acetica si addizioni al dibenzoilperossido, dando origine al composto:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.CO.C & — & C\genfrac{}{}{0pt}{}{<COC_6H_5}{<OCOCH_3} \\ \| & & | \\ N & —O— & NOCOCH_3 \end{array}$$

[17] *Holleman*, Rec. Trav. Chim., 11, 261 (1892); *Boeseken*, Rec. Trav. Chim., 16, 314 (1897); *Wieland*, Ann., 375, 300 (1910).

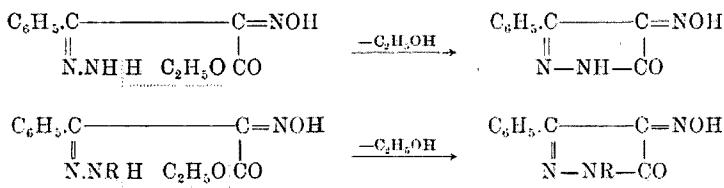
3°) reagendo col cloridrato di idrazina dà il 3-fenil-4-ossiminopirazolone-(5):

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\text{———}C{:}NOH \\ \quad\| \qquad\qquad | \\ \quad N-NH-CO \end{array}$$

fusibile a 180°, mentre col suddetto reattivo il dibenzoilperossido dà secondo Widmann e Virgin ([18]) l'azina:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad N\text{————}N \\ \qquad\quad \| \qquad\qquad \| \\ C_6H_5.C.C\text{————}C.C.C_6H_5 \\ \qquad\quad \| \qquad\qquad \| \\ \qquad\quad N-O-O-N \end{array}$$

fusibile a 207°.

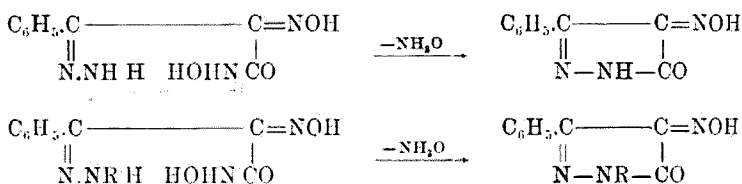
L'azione dell'idrazina e delle idrazine sostituite $H_2N.NHR$ sull'acido benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOOH).H$ si spiega senza difficoltà quando la si confronti colla sintesi degli ossiminopirazoloni dall'ossiminobenzoilacetato di etile $C_6H_5.CO.C(:NOH).CO_2C_2H_5$, più avanti descritta, la quale consiste nell'eliminazione di una molecola di alcool etilico dagli idrazoni $C_6H_5.C(:N.NH_2).C(:NOH).CO_2C_2H_5$ e $C_6H_5.C(:N.NHR).C(:NOH).CO_2C_2H_5$ che dapprima risultano, e che sono instabili:

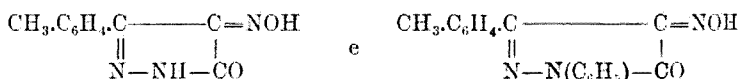
$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\text{————}C{=}NOH \\ \quad\| \qquad\qquad\quad | \\ \quad N.NH\,H \;\; C_2H_5O\;CO \end{array} \xrightarrow{-C_2H_5OH} \begin{array}{l} C_6H_5.C\text{———}C{=}NOH \\ \quad\| \qquad\qquad | \\ \quad N-NH-CO \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\text{————}C{=}NOH \\ \quad\| \qquad\qquad\quad | \\ \quad N.NR\,H \;\; C_2H_5O\;CO \end{array} \xrightarrow{-C_2H_5OH} \begin{array}{l} C_6H_5.C\text{———}C{=}NOH \\ \quad\| \qquad\qquad | \\ \quad N-NR-CO \end{array}$$

Si può, per analogia, ammettere che l'acido benzoilmetazonico venga dapprima trasformato negli idrazoni $C_6H_5.C(:N.NH_2).C(:NOH).CO.NHOH$ e $C_6H_5.C(:N.NHR).C(:NOH).CO.NHOH$, instabili, e capaci di perdere spontaneamente una molecola di idrossilamina ([19]):

([18]) Ber., 42, 2794 (1909). Non intendiamo qui discutere la struttura assegnata da questi Autori al loro composto; ci basta per ora constatare che esso non è un derivato del pirazolo. ([19]) Anche la formazione dell'ossiminofenilisossazolone per azione dell'idrossilamina sul benzoilgliossilato di etile $C_6H_5CO.COCO_2C_2H_5$ osservata da Wahl (Bull. Soc. Chim., (4), 1, 461 (1907) e per azione dell'idrossilamina sull'acido ben-

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5.C \text{———————} C{=}NOH & & C_6H_5.C \text{————} C{=}NOH \\ \;\;\Vert \qquad\qquad\qquad\quad | & \xrightarrow{-NH_2O} & \;\;\Vert \qquad\qquad | \\ N.NH\;H \quad HOHN\;CO & & N{-}NH{-}CO \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5.C \text{———————} C{=}NOH & & C_6H_5.C \text{————} C{=}NOH \\ \;\;\Vert \qquad\qquad\qquad\quad | & \xrightarrow{-NH_2O} & \;\;\Vert \qquad\qquad | \\ N.NR\;H \quad HOHN\;CO & & N{-}NR{-}CO \end{array}$$

L'azione dell'idrazina e delle idrazine sostituite $H_2N.NHR$ sui composti di addizione dei diacilperosidi coll'anidride acetica rappresenta un nuovo metodo di preparazione dei 4-ossimino-pirazoloni-(5) il quale in alcuni casi è più conveniente e più rapido di quello classico di Knorr. Dal di -p-toluilperossido $CH_3.C_6H_4.CO(C_2N_2O_2)\;CO.C_6H_4.CH_3$ noi abbiamo p. es. potuto ottenere il 3-p-tolil-4 ossimino pirazolone-(5) e l'1-fenil-3-p-tolil-4-ossimino-pirazolone (5):

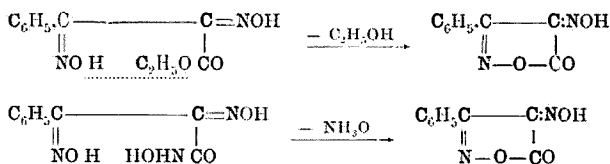
$$\begin{array}{lcl} CH_3.C_6H_4.C \text{————} C{=}NOH & & CH_3.C_6H_4.C \text{———————} C{=}NOH \\ \qquad\;\; \Vert \qquad\qquad\quad | & e & \qquad\;\; \Vert \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad N{-}NH{-}CO & & \qquad N{-}N(C_6H_5){-}CO \end{array}$$

con due sole reazioni (azione dell' anidride acetica sul perossido, ed azione dell'idrazina o della fenilidrazina sul diacetil -p-toluilderivato dell'acido p-toluilmetazonico $CH_3.C_6H_4.C(:NOCOCH_3).C(:NOOCOCH_3)(COC_6H_4CH_3))$ mentre col solito procedimento avremmo dovuto partire dal p-toluilacetato di etile $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ (non facile ad ottenersi ([20])). poi trasformarlo nei corrispondenti pirazoloni (non conosciuti) ed infine nitrosare questi ultimi.

LVIII. **Dibenzoilperosido** $C_6H_5.CO(C_2N_2O_2)CO.C_6H_5$. – *Diacetil-benzoil-derivato dell'ac. benzoilmetazonico* $C_6H_5.CO.C(:NOCOCH_3).C(:NOOCOCH_3)$

---

zoilmetazonico da noi descritta nella Nota XXXI (loc. cit.), si può spiegare ammettendo l'eliminazione, rispettivamente, di una molecola di alcool etilico o di una molecola di idrossilamina da composti intermedi instabili:

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5.C \text{———————} C{=}NOH & & C_6H_5.C \text{———} C{:}NOH \\ \;\;\Vert \qquad\qquad\qquad\quad | & \xrightarrow{-C_2H_5OH} & \;\;\Vert \qquad\quad | \\ NO\;H \quad C_2H_5O\;CO & & N{-}O{-}CO \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5C \text{———————} C{=}NOH & & C_6H_5C \text{———} C{:}NOH \\ \;\;\Vert \qquad\qquad\qquad\quad | & \xrightarrow{-NH_3O} & \;\;\Vert \qquad\quad | \\ NO\;H \quad HOHN\;CO & & N{-}O{-}CO \end{array}$$

([20]) *Marguery*, Bull. Soc. Chim., (3), **33**, 549 (1905).

(COC_6H_5). — Preparato secondo le indicazioni di Holleman ([21]), cioè riscaldando per 6 ore a 110-120° 1 p. di dibenzoilperossido con 6 p. di anidride acetica, lavato con carbonato sodico, fatto bollire con etere e cristallizzato dall'alcool, si presenta in lunghi aghi prismatici fusibil a 152° rammollendo qualche grado prima:

trov. %: C 60,60; H 4,26; N 7,20.

per $C_{20}H_{16}O_7N_2$ calc. : 60,60; 4,04; 7,07.

Criometria in fenolo (Eyckmann):

trov. : M 340-343.

per $C_{20}H_{16}O_7N_2$ calc. : 396.

E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool; solubile a freddo in acetone, cloroformio e benzene; quasi insolubile anche a caldo in etere e pochissimo solubile in ligroina bollente.

Conservato per qualche anno in boccetta chiusa si altera parzialmente decomponendosi in acido benzoico, acido acetico, 3-idrossi-5 benzoilazossima $HO(C_2N_2O)COC_6H_5$ e 3-benzoil-5-idrossiazossima $C_6H_5CO(C_2N_2O)OH$ le quali si possono isolare col metodo indicato nella Nota XXXI (loco citato).

Sciolto in etere e riscaldato con anilina in apparecchio a ricadere fornisce acido benzoilmetazonico, benzanilide ed acetanilide. Eliminando dopo qualche ora, una parte del solvente si separa la benzanilide $C_6H_5NH.COC_6H_5$ che, cristallizzata dall'alcool, si presenta in laminette fusibili a 161°:

trov. %: N 7,03.

per $C_{13}H_{11}ON$ calc. : 7.10.

Filtrando ed eliminando completamente l'etere si ha un residuo che si tratta con acido acetico diluito nel quale si scioglie l'acido benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOOH).H$ che si può isolare passando pel sale ramico o trasformare per riscaldamento con fenildrazina in 1,3-difenil-4-ossimino-pirazolone-(5), fusibile, dopo cristallizzazione dal cloroformio, a 210-211°. La parte indisciolta, cristallizzata dall'acqua, fornisce acetanilide $C_6H_5NH.COCH_3$ in laminette fusibili a 112-13°:

trov. %: N 10,40.

per C_8H_9ON calc. : 10,37.

Dipropionil-benzoilderivato dell' acido benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(:NOCOC_2H_5).C(:NOOCOC_2H_5)(COC_6H_5)$ (composto di addizione del dibenzoilperossido coll' anidride propionica $C_6H_5.CO(C_2N_2O_2)CO.C_6H_5 + 2(C_2H_5CO)_2O$). — Si ottiene scaldando per 8 ore, senza far bollire, 1 p. di dibenzoilperossido con 6 p. di anidride propionica, versando in acqua

([21]) Ber., **21**, 2839 (1888).

il prodotto della reazione, neutralizzando con carbonato sodico e cristallizzando dall'alcool la sostanza solida che rimane indisciolta. Costituisce aghi appiattiti fusibili a 140° rammollendo qualche grado prima:

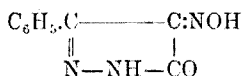
trov. %: N 6,53.

per $C_{22}H_{20}O_7N_2$ calc. : 6,60.

E' solubile a freddo in cloroformio, acetone, benzene; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool; quasi insolubile a freddo e pochissimo a caldo in ligroina ed in etere.

Come si poteva prevedere, il comportamento di questo composto verso l'idrazina e le idrazine sostituite è analogo a quello del diacetilbenzoilderivato, nel senso che dà origine ai medesimi ossiminopirazoloni descritti più sotto.

3-fenil-4-ossimino-pirazolone-(5):

```
C6H5.C———C:NOH
     ||        |
     N—NH—CO
```

a) Gr. 10 di diacetil-benzoilderivato dell'acido benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(:NOCOCH_3).C(:NOOCOCH_3).(COC_6H_5)$ finemente polverizzato si introducono a poco a poco in cc. 10 di idrato di idrazina raffreddato in ghiaccio ([22]). Ha luogo una reazione dapprima energica, poi moderata; la sostanza si scioglie, il liquido si colora successivamente in giallo, in rosso ed in bruno, ed in ultimo si rapprende in una massa cristallina (sale di idrazina). Dopo riposo si aggiunge acqua nella quale il sale si scioglie, si acidifica con acido cloridrico diluito per il che il 3-fenil-4-ossimino-pirazolone-(5) si separa in fiocchi aranciati.

Il medesimo composto si ottiene pure, ma con rendimento più scarso operando in soluzione alcoolica; ovvero riscaldando il diacetil-benzoilderivato dell'acido benzoilmetazonico, sciolto in alcool, con cloridrato di idrazina e diluendo con acqua la soluzione aranciata così risultante.

Come già fu detto, facendo agire l'idrazina sul dibenzoilperossido non si forma traccia di ossiminopirazolone, mentre facendo agire il cloridrato di idrazina risulta l'azina di Widmann (loc. cit.).

Cristallizzato dall'acqua bollente si presenta in lunghi aghi aranciati e fusibili a 180° con leggera decomposizione. Essi sono costituiti dal biidrato del 3-fenil-4-ossimino-pirazolone-(5), stabile all'aria, il quale

([22]) Occorre evitare l' impiego di un eccesso di idrazina perchè questa agisce sul pirazolone nel modo che esporremo in un'altra Nota.

perde lentamente l'acqua di cristallizzazione in essiccatore e rapidamente a 100°, sfiorendo e diventando giallo.

Sostanza seccata a 100°:

trov. %: N 21,94.

per $C_9H_7O_2N_3$ calc. : 22,22.

E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'acqua e nel benzene; discretamente solubile a freddo in alcool ed acetone; poco solubile a caldo in cloroformio e pochissimo solubile in ligroina bollente.

Si scioglie nell'idrossido di sodio con colorazione rosso-sangue e precipita inalterato acidificando.

b) Gr. 2 di acido benzoilmetazonico C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOOH).H sciolti in 10 cc. di alcool si trattano con gr. 0,5 di idrato di idrazina. Ha luogo un leggero autoriscaldamento, il liquido si colora in rosso e dopo riposo si rapprende in massa bruna (sale di idrazina). Si aggiunge acqua, nella quale il sale si scioglie, si acidifica, e l'ossiminopirazolone che in tal modo precipita si cristallizza dall'acqua bollente: aghi aranciati fusibili a 180° con leggera decomposizione.

Sostanza seccata a 100°:

trov. %: N 22,17.

per $C_9H_7O_2N_3$ calc. : 22,22.

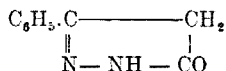
c) Gr. 3 di ossiminobenzoilacetato di etile C_6H_5.CO.C(:NOH). $CO_2C_2H_5$, preparato secondo le indicazioni Wahl ([23]) e fusibile a 123°, sciolti in poco alcool, si trattano con gr. 1,5 di idrato di idrazina, per il che si ha subito colorazione gialla, poi rossa, poi bruna e leggero autoriscaldamento. Dopo riposo il tutto si è rappreso in massa cristallina bruna (sale d'idrazina) che si scioglie in acqua e si acidifica con acido cloridrico diluito. Precipita così l'ossiminopirazolone che cristallizzato dall'acqua bollente si presenta in aghi aranciati fusibili a 180° con leggera decomposizione.

Sostanza seccata all'aria:

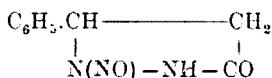
trov. %: N 18,84.

per $C_9H_7O_2N_3.2H_2O$ calc. : 18,71.

Il 3 fenil-4-ossimino-pirazolone-(5) da noi ottenuto coi metodi surriferiti era già stato preparato da Rothenburg ([24]) e da Curtius ([25]) nitrosando il 3-fenil-pirazolone-(5):

```
C6H5.C————CH2
     ‖     |
     N— NH — CO
```

([23]) Bull. Soc. Chim., (4), 1, 461 (1907). ([24]) Journ. Prakt. Chem., 50, (2), 228 (1894) e 52, (2), 27 (1895). ([25]) Journ. Prakt. Chem., 50, (2), 517 (1894).

e da Muckermann ([26]) per azione dell'acido solforico diluito sul nitroso-fenilpirazolidone

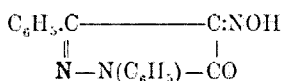
$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH \text{———————} CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad N(NO)-NH-CO \end{array}$$

I punti di fusione dati dai suddetti Autori variano da 178° a 188°; nessuno di essi accenna all'acqua di cristallizzazione da noi sempre riscontrata in ogni caso. D'altra parte anche il 3-metil-4-ossimino pirazolone-(5) forma un monoidrato (del che non si erano accorti i chimici che l'avevano ottenuto per i primi); perciò abbiamo pensato di fare un controllo dei nostri dati partendo dal 3-fenil-pirazolone-(5). A tale scopo dopo aver provato il procedimento consigliato da Rothenburg (loc. cit.; azione dei gaz nitrosi sulla sospensione acquosa del pirazolone) abbiamo trovato più conveniente sciogliere il 3-fenil-pirazolone-(5) in idrossido di sodio diluito, aggiungere un po' di nitrito sodico e quindi acidificare con acido solforico diluito. Anche ottenuto in questo modo il 3-fenil-4-ossimino-pirazolone-(5) cristallizza dall'acqua come biidrato in aghi aranciati fusibili a 180° con leggera decomposizione, i quali diventano anidri e gialli a 100° ([27]) senza cambiare di punto di fusione.

Perdita di peso a 100°:

trov. %: H_2O 16,39.

per $C_9H_7O_2N_3.2H_2O$ calc. : 16,01.

1.3-difenil-4-ossimino-pirazolone-(5):

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C \text{———————} C{:}NOH \\ \quad \| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad N-N(C_6H_5)-CO \end{array}$$

a) Gr. 5 di diacetil-benzoilderivato dell'acido benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(:NOCOCH_3).C(:NOOCOCH_3)(COC_6H_5)$ sciolti a caldo in 25 cc. di acido acetico glaciale si trattano con gr. 6 di fenilidrazina. Il liquido si colora tosto in rosso bruno con un notevole autoriscaldamento che conviene moderare con acqua. Quasi subito si inizia la separazione di cristalli rossi i quali raccolti dopo raffreddamento e riposo si lavano con acido acetico, poi con alcool e si cristallizzano dall'alcool. Si ottiene

([26]) Ber., 42, 3456 (1909). ([27]) Non escludiamo che possa trattarsi di acqua di costituzione; ad ogni modo su altre proprietà degli ossiminopirazoloni, avremo molto da riferire più tardi.

in tal modo l'1,3-difenil-4-ossimino-pirazolone-(5) in aghetti rosso-aranciati fusibili a 214° con imbrunimento e decomposizione

trov. %: N 15,61.

per $C_{15}H_{11}O_3N_2$ calc. : 15,84.

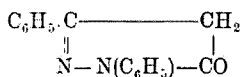
Come già fu detto, trattando con fenilidrazina la soluzione del dibenzoilperossido in acido acetico glaciale non si forma traccia di ossiminopirazolone.

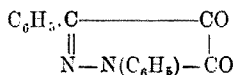
b) Gr. 2 di acido benzoilmetazonico C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOOH).H si sciolgono in acido acetico al 50 %, si scalda quasi all'ebollizione e si aggiungono gr. 1,5 di fenilidrazina. Continuando a riscaldare, il liquido si colora in rosso vivo, quindi si separano aghetti rossi che cristallizzati dall'alcool fondono a 207° con imbrunimento e decomposizione.

c) Gr. 1 di ossiminobenzoilacetato di etile C_6H_5.CO.C(:NOH).$CO_2C_2H_5$, sciolti in acido acetico glaciale si addizionano di gr. 2 di fenilidrazina e si scalda quasi all'ebollizione. Il liquido diventa giallo, poi rosso, poi rosso-bruno, e dopo breve tempo si separano aghetti rossi che cristallizzati dall'alcool fondono a 212° con imbrunimento e decomposizione.

L'1,3-difenil-4-ossimino-pirazolone-(5) è discretamente solubile a freddo e poco a caldo in alcool, benzene, cloroformio; un po' più solubile in acetone; quasi insolubile in ligroina ed in etere. Si scioglie nell'idrossido di sodio diluito e riprecipita inalterato acidificando la soluzione aranciata.

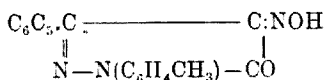
Era già stato ottenuto da Knorr e Klotz ([28]) e da Rothenburg ([29]) nitrosando l'1.3-difenil-pirazolone-(5):

```
C6H5.C————————CH2
     ||        |
     N—N(C6H5)—CO
```

e da Sachs e Becherescu ([30]) ossimando il difenilchetopirazolone:

```
C6H5.C————————CO
     ||        |
     N—N(C6H5)—CO
```

e descritto con punti di fusione variabili da 197° a 200°. Probabilmente il nostro prodotto, il quale fonde (od esattamente si decompone) a temperatura più elevata, è più puro.

([28]) Ber., **40**, 2547 (1887). ([29]) Ber., **27**, 784 (1894). ([30]) Ber., **36**, 1135 (1903).

1-p-tolil-3-fenil-4-ossimino-pirazolone-(5):

$$\begin{array}{l} C_6C_5.C\text{———————}C{:}NOH \\ \quad\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\ | \\ \quad N—N(C_6H_4CH_3)—CO \end{array}$$

Si ottiene trattando una soluzione di gr. 4 di diacetilbenzoilderivato dell'ac.benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(:NOCOCH_3).C(:NOOCOCH_3)(COC_6H_5)$ in acido acetico glaciale caldo con gr. 5 di p-tolilidrazina. Il liquido si colora in rosso e quindi separa cristalli i quali raccolti dopo raffreddamento e lavati con acido acetico e con alcool e cristallizzati dall'alcool forniscono aghetti rossi fusibili a 201° con leggera decomposizione.

trov. %: N 14,72.

per $C_{16}H_{13}O_2N_3$ calc. : 15,05.

E' discretamente solubile in etere, cloroformio, acetone; molto solubile a caldo e meno freddo in alcool ed in benzene; poco a caldo e pochissimo a freddo in ligroina.

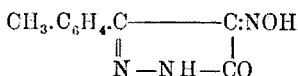
Si scioglie nell'idrossido di sodio diluito e riprecipita inalterato acidificando la soluzione aranciata.

LXIX. **Di-p-toluilperossido** $CH_3.C_6H_4.CO(C_2N_2O_2)CO.C_6H_4.CH_3$. — Il composto di addizione di questo perossido coll' anidride acetica $CH_3.C_6H_4.CO(C_2N_2O_2)CO.C_6H_4.CH_3+2(CH_3CO)_2O$ è già stato descritto da Holleman ([31]); però nè il Beilstein nè il Lexikon ne fanno cenno, forse perchè l'Autore era rimasto in dubbio se dovesse attribuirgli la formola $C_{22}H_{20}O_7N_2$ che è quella esatta, ovvero la formola $C_{22}H_{22}O_7N_2$.

Ottenuto facendo bollire per 4 ore 1 p. di perossido con 6 p. di anidride acetica e cristallizzato dall'alcool si presenta in grossi prismi fusibili a 167° senza decomposizione. E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool; poco solubile in etere; solubile a freddo in acetone, benzene e cloroformio; pochissimo solubile in ligroina bollente. Conservato per qualche anno in boccetta chiusa si altera leggermente.

Per le ragioni già esposte a proposito dell'analogo composto del dibenzoilperossido, noi gli attribuiamo la struttura di un diacetil-p-toluilderivato dell' acido-p-toluilmetazonico $CH_3.C_6H_4.CO.C(:NOCOCH_3).C(:NOOCOCH_3)(COC_6H_4CH_3)$ confermata da quanto segue.

3-p-tolil-4-ossimino-pirazolone-(5):

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.C\text{————}C{:}NOH \\ \qquad\qquad\ \| \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad N—NH—CO \end{array}$$

([31]) Rec. Trav. Chim., 6, 85 (1887).

Si ottiene introducendo in cc. 20 di idrato di idrazina raffreddato in ghiaccio, gr. 10 di diacetil-p-toluilderivato dell'acido p-toluilmetazonico $CH_3.C_6H_4.CO.C(:NOCOCH_3).C(:NOOCOCH_3)(COC_6H_4CH_3)$ per il che si ottiene dapprima un liquido giallo-rosso che col riposo si rapprende in massa cristallina (sale di idrazina) ([32]). Si aggiunge acqua, si acidifica la soluzione con acido cloridrico diluito e si cristallizza il precipitato dall'acqua bollente, per il che si ottengono aghi aranciati fusibili a 191° con leggera decomposizione.

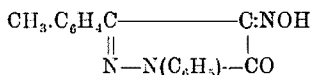
trov. %: N 20,80.

per $C_{10}H_9O_2N_3$ calc. : 20,68.

E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in acqua; molto a caldo e meno a freddo in alcool; solubile a freddo in acetone, discretamente a caldo e poco a freddo in benzene; poco solubile in etere ed in cloroformio e pochissimo in ligroina anche a caldo.

Si scioglie nell'idrossido di sodio diluito e riprecipita inalterato acidificando la soluzione giallo-aranciata.

1-fenil-3-p-tolil-4-ossimino-pirazolone-(5):

```
CH3.C6H4C————————C:NOH
        ||       |
        N—N(C6H5)—CO
```

Si forma sciogliendo a caldo in poco acido acetico glaciale gr. 10 del diacetil-p-toluilderivato dell'acido p-toluilmetazonico ed aggiungendo gr. 10 di fenilidrazina, e si separa quasi subito dal liquido che assume colorazione rosso-bruna. Cristallizzato dall'alcool si presenta in grossi aghi rosso-sangue fusibili a 202° con decomposizione.

trov. %: N 14,91.

per $C_{16}H_{13}O_2N_3$ calc. : 15,05.

E' discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool; poco solubile in etere; solubile a freddo in cloroformio, benzene, acetone; pochissimo solubile in ligroina bollente.

E' solubile nell'idrossido di sodio diluito e riprecipita inalterato acidificando la soluzione rosso-aranciata.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Settembre 1926.

([32]) Si può anche operare in soluzione alcoolica, ma il rendimento è più scarso.

SEMERIA G. B. e BOCCA B. — Ricerche sulle diossime. - (XXXIX).

Molte sono le difficoltà che ostacolano lo studio dei sistemi di sostanze organiche col metodo classico dell'analisi termica: in primo luogo la cattiva conducibilità delle sostanze stesse e la lentezza con cui sovente cristallizzano; in secondo luogo la necessità di dover disporre di quantità notevoli di materiali puri, di preparazione spesso lunga e costosa.

Per sistemi binari è tuttavia possibile costruire diagrammi di stato abbastanza esatti seguendo coll'occhio il comportarsi alla fusione delle sostanze e delle loro miscele, ed a tale scopo si presta bene il metodo di Rheinboldt [1], metodo che consiste nel costruire la curva delle temperature di inizio della fusione (*auftaupunkt*) e quella delle temperature di fine della fusione (*schmelzpunkt*) per ogni singola sostanza e per miscele di varia composizione. Osservando l'andamento delle due curve si riesce a stabilire se le due sostanze mescolate assieme dànno origine a composti i quali fondono *omogeneamente* oppure *non omogeneamente* ed a determinare il rapporto molecolare secondo cui le due sostanze si combinano, e perfino, con una certa approssimazione, la temperatura di formazione dei composti stessi.

Il metodo di Rheinboldt, che l' Autore con numerose esperienze ha dimostrato essere applicabile in molti casi, richiede però una perizia dell'osservatore che si acquista soltanto dopo un lungo esercizio. Noi abbiamo pensato di utilizzarlo per lo studio delle diossime, modificandolo opportunamente in considerazione delle proprietà speciali di tale gruppo di composti. E riferendoci ai due sistemi: diossima-xantone, diossima-antipirina, e per i primi quattro termini della serie delle diossime alifatiche, cioè alla gliossima $H.C(:NOH).C(:NOH).H$, alla metilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H$, alla dimetilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_3$ ed alla metiletilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_2H_5$, le quali appartengono tutte alla categoria di quelle forme delle diossime che dànno sali complessi col nichel insolubili in acido acetico diluito, e che noi distinguiamo col prefisso β, abbiamo potuto stabilire, dall'andamento delle curve, l'esistenza dei seguenti composti collo xantone:

[1] J. pr., **111**, 242 (1925) e **112**, 186 (1926).

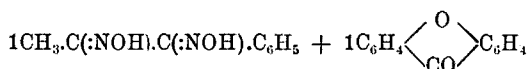
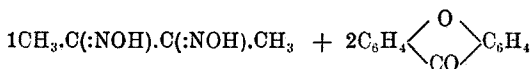
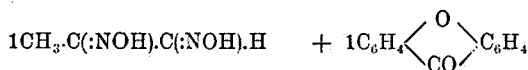
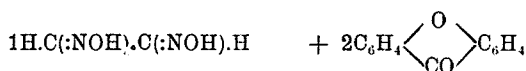
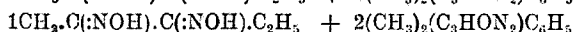
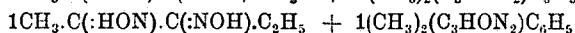
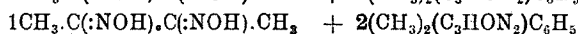
$$1H.C(:NOH).C(:NOH).H \quad + 2C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_4$$

$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H \quad + 1C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_4$$

$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_3 \quad + 2C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_4$$

$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5 + 1C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_4$$

e coll'antipirina:

$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H \quad + 1(CH_3)_2(C_3HON_2)C_6H_5$$
$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_3 \quad + 2(CH_3)_2(C_3HON_2)C_6H_5$$
$$1CH_3.C(:HON).C(:NOH).C_2H_5 \quad + 1(CH_3)_2(C_3HON_2)C_6H_5$$
$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_2H_5 \quad + 2(CH_3)_2(C_3HON_2)C_6H_5$$

Dai risultati delle nostre esperienze appare che le diossime *simmetriche* (cioè quelle nelle quali il gruppo — C(:NOH).C(:NOH) — è unito con due atomi o radicali uguali fra di loro, dànno sia collo xantone che colla antipirina composti del tipo 1 : 2; mentre le diossime *asimmetriche* (nelle quali il suddetto gruppo è unito con due atomi o radicali differenti) dànno invece composti del tipo 1 : 1. La metiletilgliossima dà però con l'antipirina anche un composto 2 : 1, il quale a differenza del composto 1 : 1 non fonde omogeneamente.

Volendo stabilire l'influenza che può avere la *forma* sulle proprietà additive di ogni singola diossima bisognerebbe ricorrere alle diossime della serie aromatica (poichè quelle alifatiche non esistono che in una sola *forma*); ma non crediamo di occuparci dell'argomento, ritenendo a priori che detta influenza sia nulla. Infatti dalle ricerche di Polonowsky [2], eseguite bensì in condizioni molto differenti dalle nostre, ma tuttavia probatorie, risulta, per es., che tanto la benzildiossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$ (difenilgliossima) fusibile a 207°, la quale è da noi considerata come una forma α perchè non dà sale di nichel, quanto la gliossima H.C(:NOH).C(:NOH).H, che dà sale di nichel ed è da noi considerata come una forma β, possono addizionarsi alla fenili-

[2] Ber., 21, 182 (1883).

drazina. Inoltre la benzildiossima fusibile a 234°, la quale è una forma β, non dà composti colla fenilidrazina; ed infine tanto la benzildiossima p. f. 207° (che è una forma α) quanto la dimetilgliossima (che è una forma β) possono formare, secondo Petrenko-Kritschenko e Kasanscki ([3]), composti col glicole etilenico, ecc.

Gliossima-Xantone. — Miscele in proporzioni sistematicamente variate di gliossima e di xantone si introducono in altrettanti tubi di vetro neutro di Jena lunghi 10-12 cm. e di 11 mm. di diametro. Questi si immergono successivamente in un bagno d'olio di oliva e mediante un lento e graduale riscaldamento si provoca la fusione totale della miscela alla temperatura più bassa possibile, e non appena si ottiene un liquido omogeneo, si leva il tubetto dal bagno e lo si lascia raffreddare. Si rompe il tubetto, si polverizza la massa solida cristallina in un mortaio di porcellana, si mette un po' di polvere in un tubetto di vetro neutro di Jena del diametro di circa 2 mm. e la si comprime leggermente in modo che occupi 4-5 mm. di altezza, mediante un adatto bastoncino di vetro che si lascia poi nel tubetto. Per ogni determinazione, si preparano due tubetti, i quali, a scopo di reciproco controllo, vengono introdotti contemporaneamente nell'apparecchio per punti di fusione di Anthes ([4]) a circolazione a termosifone, fornito di un termometro a bulbo piccolo con scala divisa in mezzi gradi, immerso in olio di oliva molto chiaro.

Si dispongono i tubetti in modo che le loro estremità vengano a trovarsi vicine al bulbo del termometro e, dopo aver disposto una forte illuminazione trasversale di tutto l'apparecchio, si riscalda molto lentamente il bagno osservando con una lente il comportamento delle miscele. Quando sulle pareti dei tubetti appaiono dei punti lucenti i quali non sono altro che le prime goccioline di sostanza fusa, si legge immediatamente la temperatura che corrisponde a quella da noi considerata come *inizio di fusione*. Continuando il riscaldamento, la sostanza a poco a poco rammollisce e si ha una massa liquida nella quale vagano ancora piccoli cristalli; allora si incomincia ad agitare il liquido col bastoncino di vetro e quando anche l'ultimo cristallino è scomparso, si nota la temperatura raggiunta che consideriamo come la temperatura *fine di fusione*.

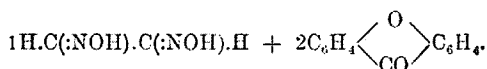
Riportando le letture così fatte sul solito sistema di coordinate ortogonali (composizioni percentuali, temperature) si ottengono le due curve rispettivamente di inizio e di fine fusione.

La gliossima H.C(:NOH).C(:NOH).H fu preparata col metodo di

([3]) Ber., **33**, 855 e 856 (1900). ([4]) *Houben-Weyl*, **Die Methoden der org. chem.**, I, 725.

Pinner ([5]) e cristallizzata dall'acqua bollente fondeva a 181°; lo xantone cristallizzato dall'alcool fondeva a 173°,5.

Da 15 determinazioni risulta che si forma il composto:

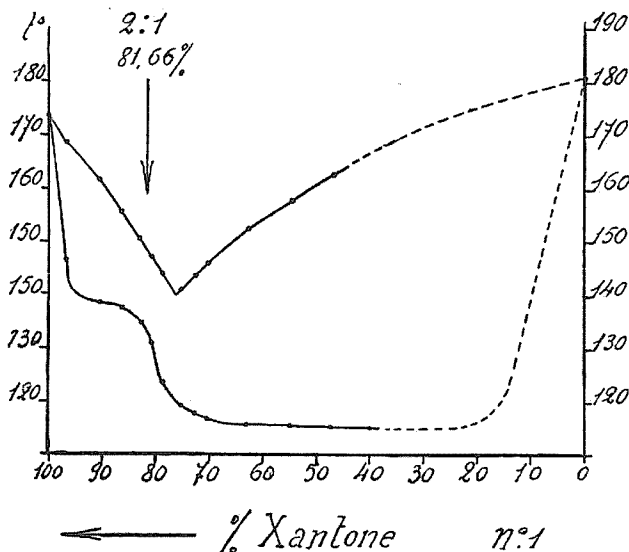
$$1 H.C(:NOH).C(:NOH).H + 2 C_6H_4 \langle {}^{O}_{CO} \rangle C_6H_4.$$

Le miscele contenenti meno del 40 % di xantone si decompongono fondendo, ma l'andamento delle due curve fa prevedere che nel tratto non studiato non si devono avere anomalie.

Il punto di inizio di fusione per le temperature comprese fra 120° e 138° e per le miscele contenenti dal 75 al 90 % di xantone si coglie con difficoltà; le temperature notate in questo intervallo sono le medie di parecchie determinazioni fra loro poco discordanti.

Percentuali in xantone delle miscele: 100 - 96,4 - 90,3 - 86 - 82,7 - 80,8 - 78,8 - 75,2 - 72,9 - 70,1 - 63 - 54,9 - 47,1 - 40 - 0.

Temperature di inizio di fusione: 173,5 - 146,5 - 138,5 - 137,5 - 135 - 131 - 124 - 119,5 - 118 - 117 - 116 - 116 - 115 - 115 - 181.

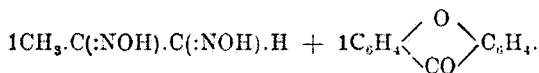
Temperature di fine di fusione: 173,5 - 169 - 161,5 - 155,5 - 150,5 - 147 - 144 - 141 - 143,5 - 146 - 152,5 - 157,5 - 162,5 - 165 - 181.

GLIOSSIMA-XANTONE.

([5]) Ber., 17, 2001 (1884).

Metilgliossima-Xantone. — La metilgliossima CH_3 C(:NOH).C(:NOH).H fu preparata secondo le indicazioni della Nota I ([6]); cristallizzata dall'alcool fondeva a 156°,5.

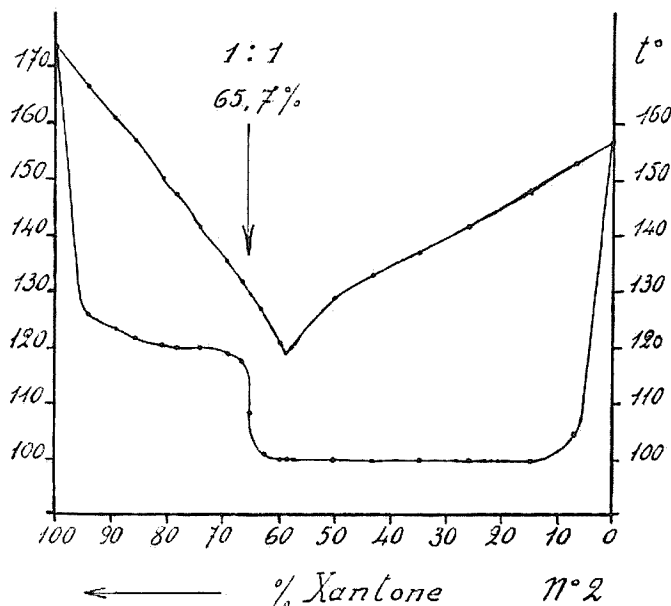
Operando come nel caso precedente si esaminarono 21 miscele delle due sostanze.

Dall'andamento delle due curve risulta evidente la formazione del composto:

$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H + 1C_6H_4\left\langle{O \atop CO}\right\rangle C_6H_4.$$

Percentuali in xantone delle miscele: 100 - 94,1 - 89,1 - 85,9 - 80,7 - 78,7 - 74,2 - 69,2 - 66,7 - 65 - 62,3 - 59,9 - 58,9 - 57,2 - 50 - 43 - 34,9 - 25,8 - 14,9 - 6,9 - 0.

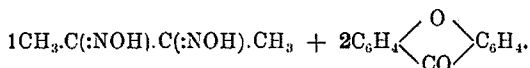
Temperature di inizio di fusione: 173,5 - 127 - 123,5 - 121,5 - 120,5 - 120 - 120 - 119 - 118 - 108 - 101 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100 - 104,5 - 156.5.

Temperature di fine fusione: 173,5 - 166,5 - 161 - 157 - 150 - 147,5 - 141,5 - 135,5 - 131,5 - 129,5 - 127 - 125,5 - 124 - 125 - 129 - 133 - 137 - 142 - 147,5 - 153 - 156,5.

METIGLIOSSIMA-XANTONE.

([6]) Questa Gazzetta, 51, II, 214 (1921).

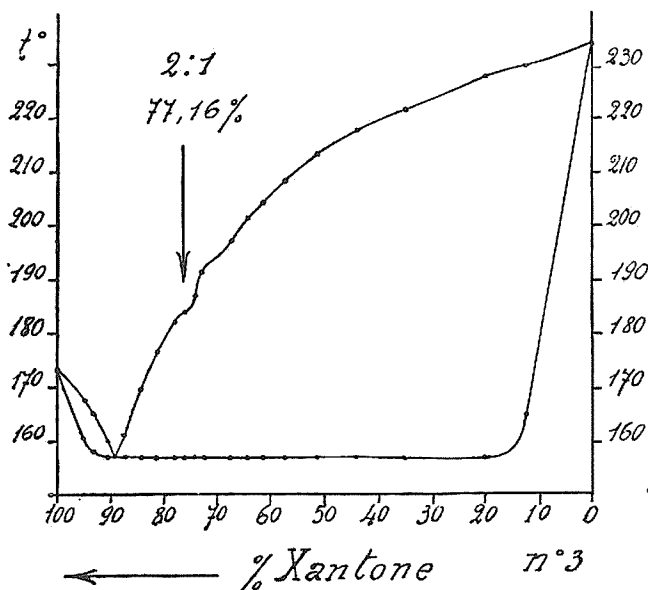
Dimetilgliossima-Xantone. — La dimetilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_3$ fu preparata secondo il procedimento descritto nella Nota I (7); cristallizzata dall'alcool acquoso fondeva a 234°.

Colle osservazioni fatte su 21 miscele delle sostanze si sono costruite le due curve. Quella superiore mostra uno scarto evidente in corrispondenza della percentuale 77,16 in xantone il che fa supporre la formazione del composto:

$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_3 + 2C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_4.$$

Percentuali in xantone delle miscele: 100 - 95 - 93,1 - 90,5 - 87,7 - 84,6 - 81,7 - 78,2 - 76,2 - 74,7 - 72,8 - 68 - 64,5 - 61,9 - 57,8 - 51,5 - 44,1 - 35 - 20 - 12,5 - 0.

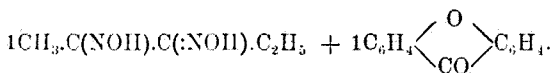
Temperature di inizio di fusione: 173,5 - 160,5 - 158 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 157 - 165 - 234.

Temperature di fine di fusione: 173,5 - 167,5 - 165 - 160 - 161 - 169,5 - 176,5 - 182 - 184 - 187 - 191 - 197 - 201,5 - 204,5 - 208,5 - 213,5 - 218 - 222 - 228 - 230 - 234.

DIMETILGLIOSSIMA-XANTONE.

(7) Questa Gazzetta, 51, II, 216 (1921).

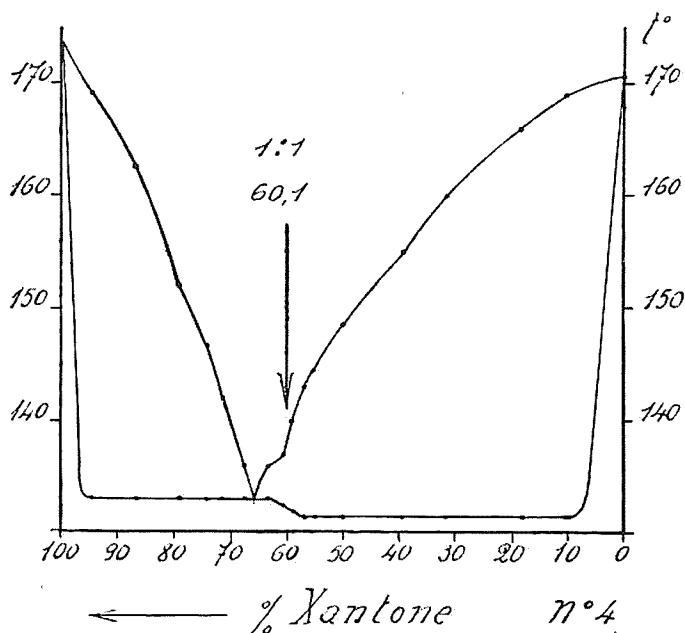
Metiletilgliossima-Xantone. – La metiletilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_2H_5$ venne preparata secondo le indicazioni della Nota I ([8]); cristallizzata dall'alcool acquoso fondeva a 172°.

Le miscele prese in esame sono 18: costruite le due curve, si osserva in entrambe una deviazione che indica chiaramente la formazione del composto:

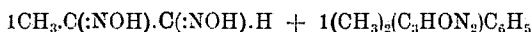
$$1CH_3.C(NOH).C(:NOH).C_2H_5 + 1C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Percentuali in xantone delle miscele: 100 - 94,8 - 86,4 - 78,6 - 74,2 - 71,6 - 67,2 - 63 - 60,7 - 59 - 56,9 - 55,1 - 50 - 39,8 - 31,3 - 18,2 - 10,6 - 0.

Temperature di inizio di fusione: 173,5 - 133 - 133 - 133 - 133 - 133 - 133 - 133 - 132,5 - 132 - 131,5 - 131,5 - 131,5 - 131,5 - 131,5 - 131,5 - 131,5 - 172.

Temperature di fine di fusione: 173,5 - 169 - 162,5 - 152 - 146,5 - 142 - 136 - 136 - 137 - 140 - 143 - 144,5 - 148,5 - 155 - 160 - 166 - 168,5 - 172.

METILETILGLIOSSIMA-XANTONE.

([8]) Questa Gazzetta, 51, II, 219 (1921). — In questa Nota, per un errore di stampa, è stato detto di impiegare idrossido di *sodio*, mentre occorrono invece 350 cc. di idrossido di *potassio* al 10 %.

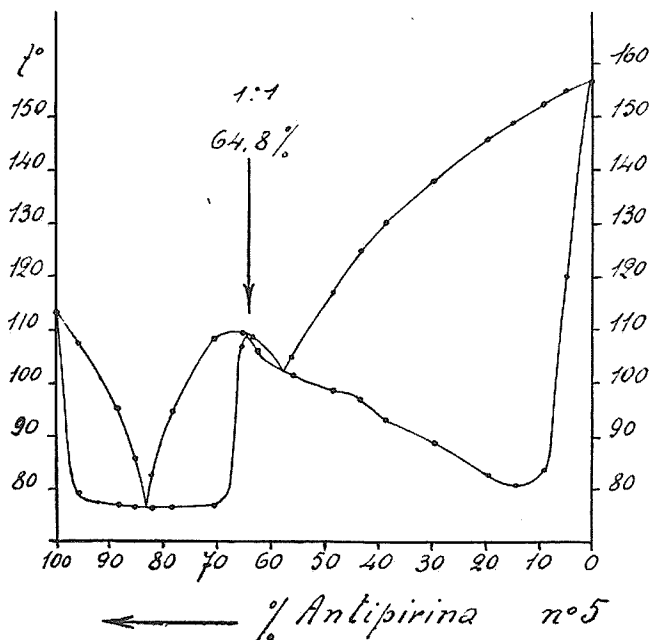
Metilgliossima-Antipirina. — Operando in modo analogo a quello già descritto per lo xantone ed impiegando antipirina fusibile a 113° si fecero 19 miscele. Nel diagramma si nota per la curva inferiore un massimo, in corrispondenza del 64,8 % di antipirina, il quale indica la formazione di un composto:

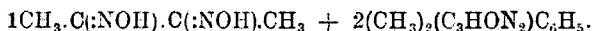
$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H + 1(CH_3)_2(C_3HON_2)C_6H_5$$

che fonde omogeneamente.

Percentuali in antipirina delle miscele: 100 - 95,6 - 88,5 - 85,5 - 82 - 78,7 - 70,3 - 65,6 - 62,3 - 55,7 - 48,7 - 43,2 - 38,9 - 29,6 - 19,7 - 14,8 - 9,6 - 4,9 - 0.

Temperature di inizio di fusione: 113 - 79 - 77 - 76,5 - 76,5 - 76,5 - 77 - 107 - 106 - 101,5 - 99 - 97 - 92,5 - 88 - 83 - 81 - 84 - 120 - 156,5.

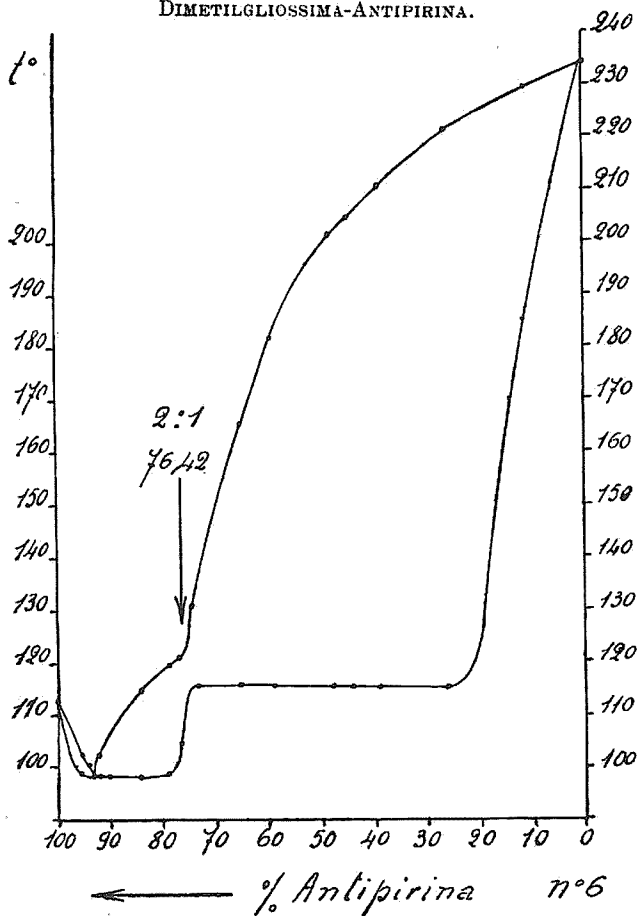
Temperature di fine di fusione: 113 - 107,5 - 95 - 85,5 - 82,5 - 94 - 108,5 - 109,5 - 109 - 105 - 117 - 124,5 - 130 - 138 - 145 - 148,5 - 152 - 155 - 156,5.

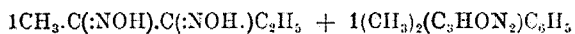
Metilgliossima-Antipirina.

Dimetilgliossima-Antipirina. — Dal diagramma costruito con le osservazioni su 17 miscele appare, in corrispondenza della percentuale 76,42 in antipirina, una forte deviazione delle due curve, la quale dimostra la formazione del composto:

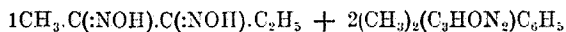
$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_3 + 2(CH_3)_2(C_3HON_2)C_6H_5.$$

Le miscele, ad eccezione di quella contenente l'11 % di antipirina che ingialli leggermente, non presentarono indizio di decomposizione.

Percentuali di antipirina delle miscele: 100 - 95,1 - 93 - 92,5 - 90,7 - 84,7 - 79,2 - 77,3 - 73,5 - 65,1 - 58,6 - 47,6 - 44,9 - 39,7 - 27 - 11 - 0.

Temperature di inizio di fusione: 113 - 99 - 98,5 - 98,5 - 98,5 - 98 - 99 - 104,5 - 116 - 116 - 115,5 - 115,5 - 115,5 - 115,5 - 115 - 185 - 234.

Temperature di fine di fusione: 113 - 106,5 - 102 - 101,5 - 102,5 - 115 - 119,5 - 121 - 131 - 165,5 - 182 - 201,5 - 204,5 - 210,5 - 221 - 229 - 234.

Metiletilgliossima-Antipirina. — Mentre l'antipirina forma con le precedenti diossime un solo composto, ne dà due con la metiletilgliossima: uno

$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH.)C_2H_5 + 1(CH_3)_2(C_3HON_2)C_6H_5$$

fondente omogeneamente; l'altro

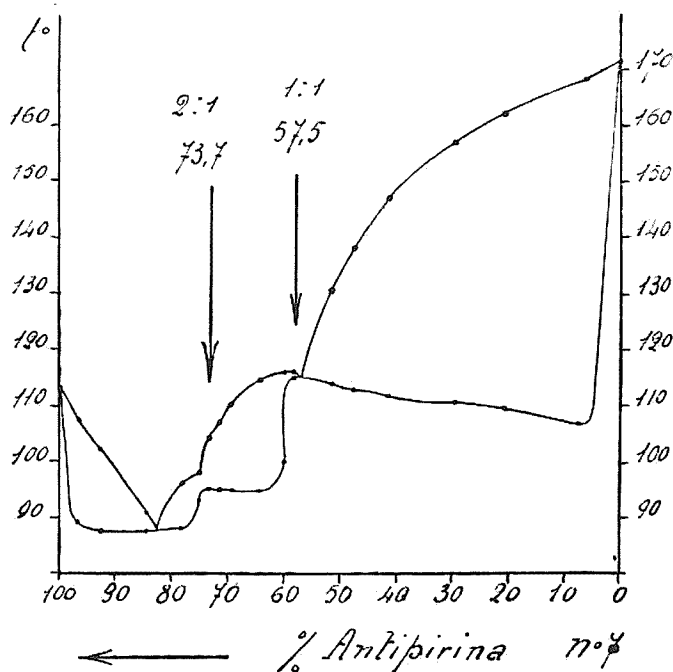
$$1CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_2H_5 + 2(CH_3)_2(C_3HON_2)C_6H_5$$

fondente non omogeneamente, come risulta dalle curve costruite con 21 osservazioni. Il primo composto si ha per una percentuale del 57,5 di antipirina, il secondo per il 73,7 %.

Percentuali in antipirina delle miscele: 100 - 96,7 - 92,5 - 91,2 - 84,8 - 78,3 - 75 - 72,5 - 71,6 - 69,8 - 64,8 - 60 - 58,1 - 54 - 51,6 - 47,3 - 41,3 - 29,8 - 20,3 - 7,1 - 0.

Temperature di inizio di fusione: 113 - 89 - 87 - 87,5 - 87,5 - 88 - 93,5 - 95 - 95 - 95 - 95 - 100 - 115 - 114 - 114 - 113 - 112 - 111 - 109,5 - 107 - 172.

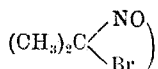
Temperature di fine di fusione: 113 - 107,5 - 102,5 - 101,5 - 91 - 96,5 - 98,5 - 104 - 107.5 - 110 - 114,5 - 115,5 - 115,5 - 123,5 - 130.5 - 138 - 147 - 157 - 162 - 168,5 - 172.

METILETILGLIOSSIMA-ANTIPIRIDINA.

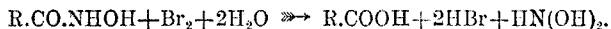
Torino. — **Istituto Chimico della R. Università. Settembre 1926.**

DE PAOLINI I. — Ricerche sulle diossime. - (XL).

Per chiarire il comportamento, che riferirò in una prossima Nota, delle idrossigliossime R.C(:NOH).C(:NOH).OH verso il bromo sarebbe stato utile conoscere l'azione di detto reattivo sugli acidi idrossamici R.C(:NOH).OH. Ma su questo argomento nulla esiste nella letteratura chimica, cosicchè ho creduto opportuno eseguire le esperienze che formano oggetto del presente lavoro e dalle quali risulta che a bassa temperatura gli acidi idrossamici sono trasformati dal bromo negli acidi carbossilici corrispondenti R COOH.

La sostituzione dell' ossiminogruppo >NOH con un atomo di ossigeno per mezzo del bromo era già stata osservata da Piloty [1] il quale dall'acetonossima $(CH_3)_2C(:NOH)$, dalla diidrossiacetonossima $(CH_2OH)_2C(:NOH)$, ecc., ottenne rispettivamente acetone $(CH_3)_2CO$, diidrossiacetone $(CH_2OH)_2CO$, ecc. Però mentre le ossime si comportano verso il bromo come nitrosocomposti (infatti per esempio dall' acetonossima Piloty è riuscito ad isolare il termine intermedio della reazione, cioè il 2-bromo-2-nitrosopropano:

$$(CH_3)_2C\left\langle\begin{matrix}NO\\Br\end{matrix}\right.\Bigg)$$

nel caso degli acidi idrossamici la formazione di bromonitrosoderivati è da escludersi, non apparendo neppure la colorazione azzurra caratteristica delle loro soluzioni. Inoltre si ha svolgimento di ossidulo di azoto; e siccome quest'ultimo si origina pure quando si tratta l' idrossilamina con acqua di bromo, ed è, secondo Angeli [2], dovuto alla formazione intermedia del nitrossile, mi pare si debba concludere che gli acidi idrossamici R.C(:NOH).OH abbiano verso il bromo il comportamento di idrossiamidi (acilidrossilamine) R.CO.NHOH. Queste sarebbero dapprima trasformate nei composti R.CO.NBrOH, idrolizzabili negli acidi R.COOH ed in diidrossiammoniaca $HN(OH)_2$, dalla quale deriva poi l'ossidulo di azoto $2HN(OH)_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O$.

In conclusione, il bromo non provocherebbe la semplice idrolisi, ben nota, degli acidi idrossamici, ma agirebbe a freddo nel rapporto di due atomi per ciascuna molecola, in questo modo:

$$R.CO.NHOH + Br_2 + 2H_2O \rightarrow R.COOH + 2HBr + HN(OH)_2.$$

(1) Ber., **30**, 3161 (1897); **31**, 452 (1898); **35**, 3093 (1902). (2) R. A. L., (5) **19**, II, 96 (1910).

Acido acetidrossamico CH_3 C(:NOH).OH. — Trattando la soluzione acquosa fredda dell'acido con acqua di bromo si osserva un notevole sviluppo di ossidulo d'azoto facilmente riconoscibile mediante un fuscellino con un punto d'ignizione, e si origina acido acetico che si caratterizza come sale di argento.

Acido benzidrossamico C_6H_5.C(:NOH).OH. — Facendo gocciolare acqua di bromo nella soluzione acquosa fredda dell'acido benzidrossamico si separa acido benzoico e contemporaneamente si osserva una leggera effervescenza dovuta allo sviluppo di ossidulo d'azoto il quale fu riconosciuto col metodo proposto da A. Wagner ([3]).

Acido fenilacetidrossamico C_6H_5.CH_2.C(:NOH).OH. — Di questo acido che è poco solubile in acqua fredda, conviene impiegare la sospensione acquosa e addizionare acqua di bromo fino a colorazione gialla persistente, per il che la sostanza si scioglie e dalla soluzione si può estrarre con etere l'acido fenilacetico.

Acido amidossalidrossamico H_2N.COC(:NOH).OH. — Trattando con acqua di bromo la sostanza sospesa in acqua fredda essa cambia di aspetto senza sciogliersi. Cristallizzando dall'alcool il prodotto della reazione si ottiene l'acido amidossalico H_2N.CO.COOH in prismetti bianchi fusibili a 214° con decomposizione.

trov. %: N 15,84.

per $C_2H_3O_3N$ calc. : 15,73.

Acido ossanilidrossamico C_6H_5.NH.CO.C(:NOH).OH — In questo caso l'azione del bromo si manifesta anche sul prodotto diretto della reazione poichè invece dell'acido ossanilico C_6H_5.NH.CO.COOH risulta il suo p-bromoderivato. Infatti facendo gocciolare acqua di bromo sulla sospensione acquosa della sostanza essa cambia di aspetto e si trasforma in acido p-bromoossanilico BrC_6H_4.NH.CO.COOH, il quale cristallizzato dall'acqua bollente si presenta in finissimi aghi fusibili a 197° conforme ai dati di Dyer e Mixter ([4]).

trov. %: N 5,88.

per $C_8H_6O_3NBr$ calc. : 5,76.

E' discretamente solubile a caldo e pochissimo a freddo in acqua, cloroformio e benzene; insolubile in ligroina; solubile a freddo in alcool, etere, acetone.

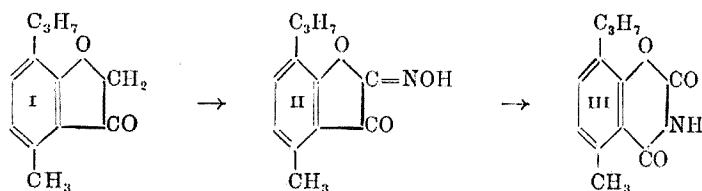
Riscaldato con idrossido di sodio al 10 % fornisce p-bromoanilina.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Ottobre 1926.

([3]) Z.. an. Chem., **21**, 374 (1882). ([4]) Am. Chem. Jour. **8**, 355 (1886).

MAMELI Efisio. — **Sulle benzosazine 1.3 - Passaggio da isonitrosocumaranoni a derivati della benzosazina 1.3** - Nota II [1].

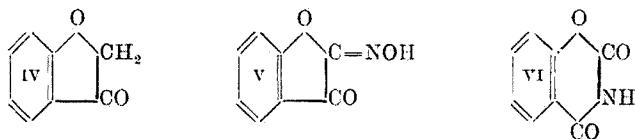
Avendo precedentemente ottenuto (Nota I) il passaggio da un cumaranone ad una dichetobenzoisosazina.1.3 e precisamente dal 4.metil-7.isopropilcumaranone.3 (I) alla 5.metil-8.isopropil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (III), per mezzo della trasposizione di Beckmann operata sul 4.metil 7.isopropil-2.isonitrosocumaranone.3 (II),

C_3H_7 / O / CH_2 / I / CO / CH_3 → C_3H_7 / O / C=NOH / II / CO / CH_3 → C_3H_7 / O / CO / III / NH / CO / CH_3

ho voluto constatare se tale reazione poteva essere estesa.

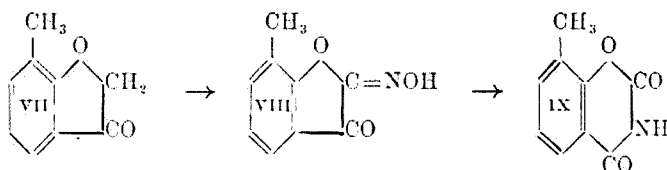
Nella presente Nota dimostro appunto come il passaggio suindicato permette, partendo da diversi altri cumaranoni, di ottenere le corrispondenti dichetobenzoisosazine.

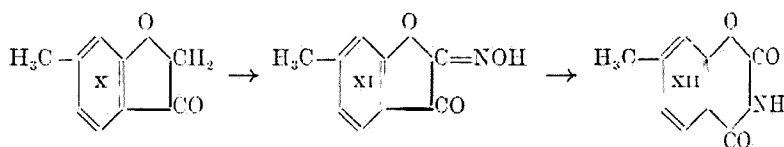
I nuovi passaggi ottenuti sono:

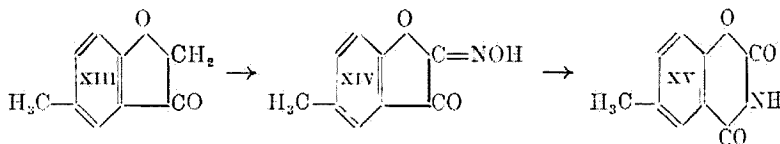
1. - Cumaranone.3 (IV) → 2.isonitrosocumaranone.3 (V) → 2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (VI):

O / CH_2 / IV / CO → O / C=NOH / V / CO → O / CO / VI / NH / CO

(1) Nota I: questa Gazzetta, 52, II, 184 (1922) Il titolo stampato a pag. 187 (riga 7) di tale nota va corretto in 5.metil-8.isopropil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3, analogamente a come è scritto a pag. 185 e a pag. 188. La nota (1) a pag. 185 va corretta in: *Einhorn* e *Mettler*, Ber., 35, 3647 (1902); *Einhorn* e *Schmidlein*, ivi 3653; *Einhorn* e *von Bagh*, Ber., 43, 323 (1910). Notizia preliminare della presente Nota II venne dato al Congresso nazionale di Chimica pura, Roma 1923. Per la numerazione degli atomi di carbonio de i nuclei considerati, vedi Nota I.

2. – 7.metilcumaranone.3 (VII) → 2.isonitroso-7.metilcumaranone.3 (VIII) → 8.metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (IX):

CH_3 — O — CH_2 — CO (VII) → CH_3 — O — C=NOH — CO (VIII) → CH_3 — O — CO — NH — CO (IX)

3. – 6.metilcumaranone.3 (X) → 2.isonitroso-6.metilcumaranone.3 (XI) → 7.metil 2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (XII):

H_3C — O — CH_2 — CO (X) → H_3C — O — C=NOH — CO (XI) → H_3C — O — CO — NH — CO (XII)

4. – 5.metilcumaranone.3 (XIII) → 2.isonitroso-5.metilcumaranone.3 (XIV) → 6 metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (XV):

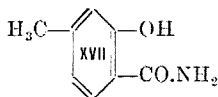
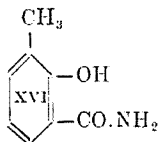
O — CH_2 — CO — H_3C (XIII) → O — C=NOH — CO — H_3C (XIV) → O — CO — NH — CO — H_3C (XV)

I risultati ottenuti nella presente e nella precedente Nota consentono quindi di affermare che tanto il cumaranone fondamentale (formola IV), come i suoi omologhi più semplici contenenti uno o due alchili nel nucleo benzenico (formole I, VII, X, XIII), possono trasformarsi, con il procedimento indicato, in 2.4.dichetobenzoisosazine.1.3.

Il passaggio da un anello pentagonale furanico ad uno esagonale osazinico ([2]), osservato per la prima volta nelle ricerche della Nota I, ha avuto quindi conferma ed estensione.

([2]) Agli esempi di trasposizioni analoghe, che permettono di passare da un nucleo iosciclico a un nucleo eterociclico azotato e che vennero già indicati nella Nota I, pag. 185, possiamo aggiungere quelli ottenuti in seguito, partendo dall'antrachinonossima [*Beckmann* e *Liesche*, Ber., 56, 16, (1923)] e dal verbanone [*Wienhaus* e *Schumm* Ann., 439, 26, 43 (1924)]. Come esempi di trasposizione, che hanno permesso di pas-

I cumaranoni e gli isonitrosocumaranoni, che ho usato nelle presenti ricerche, erano già noti, eccetto il 2.isonitroso-7.metilcumaranone.3 (formola VIII).

Delle 4.dichetobenzoisosazine preparate erano note la 2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (formola VI) e la 6.metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (formola XV), ottenute per altre vie, che ne dimostrano la costituzione [3]; mentre non erano conosciute la 8.metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (formola IX) e la 7.metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (formola XII). La costituzione di queste ultime due dichetobenzoisosazine, già palese per ragioni di origine e di analogia, fu confermata a mezzo del loro carattere imidico e della trasformazione, che esse subiscono, per azione degli alcali diluiti a caldo, nelle amidi dei corrispondenti ossiacidi. Infatti la 8.metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (formola IX) dette, per effetto di tale idrolisi, l'amide dell' acido ortocresotinico (formola XVI) e la 7.metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (formola XII) fornì l'amide dell'acido metacresotinico (formola XVII). Entrambe tali amidi erano note.

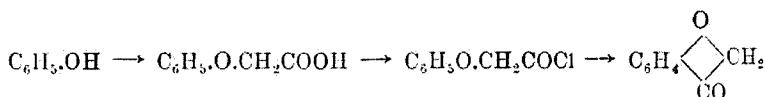
CH_3 / —OH / XVI / —CO.NH$_2$ $\qquad\qquad$ H_3C— / —OH / XVII / —CO.NH$_2$

Per la preparazione dei cumaranoni usati nelle presenti ricerche ho seguito, confrontandone i rendimenti, due vie differenti.

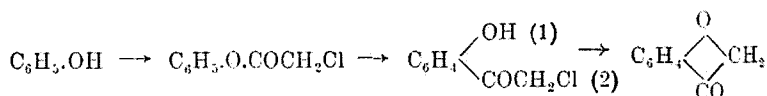
Nella prima si passa dai fenoli, per mezzo dell'acido monocloroacetico, ai corrispondenti acidi fenossiacetici, da questi ai loro clo-

---

sare da nuclei eterociclici monoazotati a nuclei biazotati, ricorderò il passaggio dal 3.nitroso 2.fenilindolo alla 4.ossi-2.fenildiidrochinazolina [*Alessandri*, Rendic. Lincei, 22 II, 150, 230, (1914)]. In altri nuclei eterociclici invece non si ottenne la trasposizione come nel 1.tio-2.3.dimetilcromonossima [*Beckmann* e *Bark*, J. prakt. Ch. 105, 327, (1923)] e nell'isatinossima (ivi). (3) La 2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (VI) o carbonilsalicilamide era stata ottenuta per azione dell'urea sull'acido salicilico, dell'isocianato di fenile o di derivati dell'acido carbonico (come fosgene, clorocarbonato di etile, carbonato di fenile, carbonato di pirocatechina, urea) sulla salicilamide o sui suoi eteri all' ossigeno o all'azoto [*Einhorn* e *Mettler*, Ber., 35, 3647 (1902); *Einhorn* e *Schmidlin*, Ber., 35, 3653 (1902); *Einhorn* e *von Bagh*, Ber, 43, 323 (1910)]. La 6.metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 (XV) era stata ottenuta per azione del clorocarbonato di etile sull'amide dell'acido p.cresotinico (*Einhorn* e *Mettler*, loc. cit., 3652).

ruri, nei quali si provoca la chiusura dell'anello cumaranonico con $AlCl_3$. Es.:

$$C_6H_5.OH \rightarrow C_6H_5.O.CH_2COOH \rightarrow C_6H_5O.CH_2COCl \rightarrow C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle CH_2$$

Nella seconda si parte ancora dai fenoli, che, per mezzo del cloruro dell'acido monocloroacetico, si trasformano in cloroacetilfenoli, nei quali si provoca con $AlCl_3$ la trasposizione di Fries, ottenendo così gli ossicloroacetofenoni o clorometilfenolchetoni corrispondenti, in cui si determina la chiusura dell'anello cumaranonico per mezzo dell'acetato sodico. Es.:

$$C_6H_5.OH \rightarrow C_6H_5.O.COCH_2Cl \rightarrow C_6H_4\langle{}^{OH\ (1)}_{COCH_2Cl\ (2)} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle CH_2$$

Ho constatato che, nonostante contradittorie affermazioni [4], il secondo procedimento dà rendimenti migliori del primo.

PARTE SPERIMENTALE

I. - *Preparazione degli acidi fenossiacetici.* — Modificando in parte le modalità descritte in note precedenti [5], ho eseguito la condensazione fra l'acido monocloroacetico e i fenoli, operando come segue. A una mol. del fenolo (piccole quantità per volta: gr. 10), sciolta in soluzione 20 °/₀ di KOH (1 mol.) e riscaldata in bagno ad olio a 120°, si aggiunge a piccole porzioni, proiettate di tempo in tempo 1,1–1,2 mol. dell'acido monocloroacetico solido e si continua a riscaldare ancora per 30'. Per raffreddamento si forma una massa cristallina, che occupa tutto o buona parte del volume del liquido e che si separa alla pompa: essa è costituita dall'acido fenossiacetico mescolato a quantità più o meno grandi del suo sale potassico. La massa cristallina separata si ridiscioglie in poca H_2O e in tale soluzione si precipita lentamente e a

(4) *Fries* e *Finck*, Ber., **41**, 4271 (1908); *Fries* e *Pfaffendorf*, Ber., **43**, 212 (1910); *Auwers*, Ber. **43**, 2197 (1910); *Higginbotham* e *Stephen*, J. Chem. Soc., **117** 1534 (1920). (5) Questa Gazzetta, **50**, I, 166 (1920); **52**, I, 228 (1922).

freddo con H_2SO_4 20 °/₀ l'acido fenossiacetico, che viene raccolto alla pompa. Il filtrato dà, per estrazione con etere, nuova quantità di acido fenossiacetico. Anche le a. m. della reazione acidificate danno un altro po' di acido, insieme a fenolo inalterato; quest'ultimo si separa per lavaggio del precipitato con etere di petrolio. Gli acidi così preparati sono in generale abbastanza puri: si purificano ulteriormente per cristallizzazione dall'alcool o dall'acqua caldi.

Gli acidi fenossiacetici ottenuti erano già noti. Essi dettero i seguenti rendimenti:

	p. f.	Rendimento °/₀
$C_6H_5.O.CH_2COOH$	100-101°	86
o. $H_3C.C_6H_4.OCH_2.COOH$	151-152°	90
m. » » »	103°	80
p. » » »	135°	90

Anche seguendo il procedimento indicato da Higginbothan e Stephen ([6]) si hanno buoni rendimenti, che però in qualche caso (m. cresolo) si abbassano in modo non indifferente.

Preparazione dei cloruri degli acidi fenossiacetici. — Si eseguì per azione del $SOCl_2$ sugli acidi fenossiacetici ([7]).

A 1 mol. di acido fenossiacetico previamente essiccato (per fusione) e polverizzato, si aggiunge lentamente 1,5 mol. di $SOCl_2$ e si riscalda a ricadere (60°), agitando. Usando 70-80 gr. di acido, il riscaldamento dura 10 ore circa; il termine della reazione è dato dalla cessazione dello sviluppo di HCl e dalla completa soluzione dell'acido fenossiacetico. Si distilla a bassa temperatura per scacciare l'eccesso di $SOCl_2$, indi si continua la distillazione frazionatamente a pressione ridotta, per raccogliere i cloruri degli acidi fenossiacetici, per i quali si ebbero i rendimenti seguenti:

	p. e.	Rendimento °/₀
$C_6H_5.O.CH_2COCl$	225°-226°	71,5
o.$CH_3.C_6H_4O.CH_2COCl$	$153°-155°_{15}$	85
m. » » »	$127°_{10}$	90
p. » » »	$124°_{10}$; p. f. 23	90

([6]) Loc. cit. ([7]) *Higginbothan* e *Stephen*, loc. cit.

Preparazione dei cumaranoni partendo dai cloruri degli acidi fenossiacetici. — La chiusura dell'anello cumaranonico fu operata a mezzo del $AlCl_3$, con alcune modificazioni ai procedimenti già noti [8].

Aggiungendo lentamente a 1 mol. (operare su piccole quantità: gr. 10-20) di cloruro dell'acido fenossiacetico sciolto in 1,5 p. di benzolo anidro (nel caso dell'acido p.cresossiacetico è preferibile il CS_2 [9]) 1,1 mol. di $AlCl_3$ in pezzetti, agitando e riscaldando a 50-60° per 3-4 ore (fino a cessazione di sviluppo di HCl), decomponendo con HCl diluito e ghiacciato e distillando prima il benzolo, poi continuando la distillazione in corrente di vapor d'acqua, si ottiene il cumaranone puro, che in parte si trova nel C_6H_6 distillato, in parte si separa prima oleoso poi cristallizzato per raffreddamento dal liquido acquoso distillato, e in parte rimane sciolto in detto liquido, dal quale si estrae con etere.

I rendimenti ottenuti furono i seguenti :

	Formola	p. f.	Rendimento %
Cumaranone	IV	102°	26-30
7 metilcumaranone	VII	89-90°	25
6 » »	X	86°	20
5 » »	XIII	54°	36

II. - *Preparazione dei cloroacetilfenoli.* — Si ottennero facendo agire il cloruro dell'acido monocloroacetico sui fenoli [10].

Si riscalda a ricadere in bagno a olio (130-140°) 1 mol. di fenolo o di cresolo con 1 mol. del cloruro dell'acido cloroacetico, fino a che non si sviluppa più HCl (4-5 ore), poi si distilla frazionatamente a pressione ridotta.

I rendimenti ottenuti furono i seguenti :

[8] *Higginbothan* e *Stephen*, loc. cit. ; *Mameli*, questa Gazzetta, **52**, I, 329 (1922).

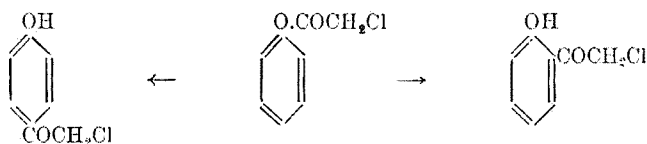
[9] *Stoermer* e *Barthelmes*, Ber., **48**, 64 (1916).

[10] *Prevost*. J. pr. Ch. 1871, **4**, 379; *Morel*, Bull. Soc. chim., **21**, 959 (1899) ; *Kunckell* e *Joahnnsen*, Ber., **30**, 1714 (1897); **31**, 169 (1898); *Tutin*, *Caton* e *Hann* J. Chem. Soc. **95**, 2113, (1909); *Fries* e collaboratori, loc. cit.; *Auwers*, Ber, **43**, 2197, (1910); **49**, 812 (1916); *Fries*, *Hasselbach* e *Schröder*, Ann., **405**, 368 (1914); *Mannich* e *Dranzburg*, Arch. der Pharm., **250**, 532 (1912); *Krannichfeldt*, Ber., **46**. 4018 (1913); *Fries* e *Frellstedt*, Ber., **54**, 717 (1921); *Ott*, Ber., **59**, 1068 (1926).

	p. e.	p. f.	Rendimento %
$C_6H_5.O.CO.CH_2Cl$	155_{65}	43°	90-94
$o.CH_3.C_6H_4.O.CO.CH_2Cl$	$151-152^0_{26}$		95-97
m. » » »	153^0_{30}		96-98
p. » » »	$168-178^0_{40}$	32°	90-92

Il p.metilcloroacetilfenolo, per quanto conservato al buio e in vaso chiuso, si colorò entro pochi giorni in verde scuro, specialmente nella parte più esterna, mantenendo però il p.f. 32°.

Preparazione dei clorometilfenolchetoni. — Tale preparazione si ottenne provocando, a mezzo di cloruro di alluminio, la trasposizione di Fries ([11]) sui cloroacetilfenoli precedentemente indicati. E' noto che in tale trasposizione, oltre il prodotto principale, in cui il radicale $COCH_2Cl$ va in posizione orto rispetto all'ossidrile fenico con cui prima era legato, si ottiene, in misura generalmente più scarsa, un isomero nel quale detto gruppo $CO.CH_2Cl$ va in posizione para rispetto all'OH fenico. Es.:

OH (para: $COCH_2Cl$) ← $O.COCH_2Cl$ → OH (orto: $COCH_2Cl$)

Di solito l'ortoderivato è distillabile al vapor d'acqua, mentre il paraderivato non lo è. Dato lo scopo del presente lavoro, mi sono occupato di raccogliere solo l'ortoderivato.

Il cloroacetilfenolo raffreddato si mescola lentamente con 2 p. di cloruro di alluminio secco e polverizzato. Si ha subito reazione vivace con sviluppo di calore e svolgimento di HCl. Si scalda in bagno ad olio (120-140°) per un tempo variabile da 20' (o.cresolo) a 2-3 ore ([12]).

([11]) *Fries* e collaboratori loc. cit.; *Auwers*. loc. cit.; *Krannichfeldt*, loc. cit. Tale trasposizione in alcuni casi si ottiene meglio con $POCl_3$ anzichè con $AlCl_3$ (*Ott*, loc. cit.) Vedi inoltre *Auwers* e *Hilliger*, Ber., 49, 2410 (1916). La trasposizione di *Fries*, si ottiene anche con gli acetilfenoli non clorurati; Ber., 43, 215 (Nota I), (1910); 54, 709 (1921); *Eijkmann*, Chem. Zentr., I, 1597 (1904). ([12]) L'indicazione che la reazione è finita quando una piccola porzione del liquido è solubile in NaOH [Ber., 49, 813 (1916)] non è attendibile, perchè anche i cloroacetilfenoli sono solubili in NaOH in presenza di $AlCl_3$.

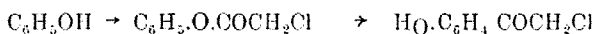
Dopo una notte, la massa di solito solidificata si tratta con pezzi di ghiaccio (raffreddando anche esternamente), poi si distilla al vapor d'acqua, che trascina il clorometilfenolchetone ricercato, sotto forma di olio volatile, i cui vapori sono fortemente lagrimogeni e che col raffreddamento si solidifica in masse cristalline gialle o in aghi o in fiocchi. Dopo completo raffreddamento si raccoglie alla pompa il clorometilfenolchetone e si asciuga su lastra porosa. Rimane nel pallone di distillazione una sostanza solida bruna costituita in gran parte dal derivato avente il $-COCH_2Cl$ in posizione para rispetto all'OH e da altri prodotti.

I rendimenti ottenuti furono i seguenti:

$HO(2).C_6H_4.(1)(COCH_2Cl)$	p.f. 74°	rendimento 50 %
$HO(2).C_6H_3(3)(CH_3)(1)(COCH_2Cl)$	» 67°	» 20 »
$HO(2).C_6H_3(4)(CH_3)(1)(COCH_2Cl)$	» 102°	» 50 »
$HO(2).C_6H_3(5)(CH_3)(1)(COCH_2Cl)$	» 65°	» 75-80 %.

Tali rendimenti, che si accordano con quelli indicati da altri ([13]), presentano un massimo nel derivato dal p.cresolo e un minimo nel derivato dall'o.cresolo. In quest'ultimo, ragioni steriche probabilmente facilitano il passaggio del gruppo $-CO.CH_2Cl$ in posizione para, rispetto all'OH, anzichè in posizione orto ([14]).

I due passaggi finora indicati:

$$C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5.O.COCH_2Cl \rightarrow HO.C_6H_4\ COCH_2Cl$$

possono ottenersi con una sola reazione ([15]), ma è preferibile, per avere maggiori rendimenti, eseguire le due reazioni separatamente ([16]), nel modo che ho indicato. A questo proposito ho osservato che in generale se il riscaldamento del cloroacetilfenolo con $AlCl_3$ si protrae troppo a lungo, si formano delle masse catramose, che diminuiscono il rendimento, specialmente nella preparazione eseguita facendo agire $AlCl_3$ sul

([13]) *Fries* e *Finck*, loc. cit., 4276; *Fries* e *Pfaffendorf*, loc. cit., 214; *Auwers*, Ber., **49**, 813 (1916). ([14]) La prevalenza del prodotto para su quello orto è stato osservato in casi analoghi (pirocatechina: *Ott*, loc. cit.). ([15]) Facendo agire l'acido monocloroacetico in presenza di $ZnCl_2$ o di $POCl_3$ o il cloruro di cloroacetile in presenza di $AlCl_3$ sui fenoli, si passa direttamente da questi ai clorometilfenolchetoni (*Nencki*, Ber., **14**, 677 (1881); **15**, 2908 (1882); **26**, R, 587 (1893); *Crepieux*, Bull. Soc. chim., **6**, 151 (1891); *Dziergowski*, Ber., **26**, R, 588 (1893); *Mannich* e *Hahn*, Ber., **44**, 1548 (1911); *Ott*, Ber., **59**, 1068 (1926). ([16]) *Fries* e *Finck*, loc. cit., 4273.

cloroacetil-ortocresolo, in cui si ebbe, dopo la distillazione al vapor d'acqua, anzichè il clorometil-o.cresolchetone corrispondente, piccola quantità di 7.metilcumaranone.3. In tale caso era avvenuta la trasposizione del gruppo cloroacetilico e insieme la chiusura dell'anello cumaranonico. Ma anche qui tale procedimento non è consigliabile, a causa dello scarso rendimento ([17]).

Preparazione dei cumaranoni partendo dai clorometilfenolchetoni. — La chiusura dell'anello cumaranonico venne ottenuta a mezzo di acetato sodico ([18]). Il clorochetone venne usato come era stato direttamente ottenuto dalla distillazione al vapor d'acqua nella precedente preparazione Alla sua soluzione in 10 p. di alcool, si aggiungono 2 p. di acetato sodico secco e polverizzato ([19]), che rimane in gran parte sospeso. Si riscalda per 15-30'. Il liquido dapprima giallo pallido, assume una colorazione sempre più intensa tendente al rosso, mentre si separa NaCl. Dopo raffreddamento spontaneo si aggiunge lentamente 3-4 vol. di H_2O ghiacciata, si agita, si lascia in riposo per 10-12 ore, si satura con NaCl e si lascia di nuovo in riposo. Se si ha separazione spontanea di cumaranone, questo viene raccolto. In tutti i casi, si distilla al vapor d'acqua (dopo avere eliminato l'alcool con la distillazione), per ottenere tutto il cumaranone. Col raffreddamento del liquido distillato al vapor d'acqua, i cumaranoni dapprima oleosi, cristallizzano in aghi seracei bianchi o giallognoli, lunghi talvolta parecchi cm., che si raccolgono alla pompa e si asciugano prima su lastra porosa e poi in essiccatore. Nuove quantità si ottengono saturando con NaCl le acque distillate ed

([17]) La formazione diretta del cumaranone per azione del $AlCl_3$ era stata osservata anche nel caso del cloracetil-β-naftolo (*Fries* e *Frellstedt*, loc. cit.). ([18]) La chiusura dell'anello cumaranonico partendo dai clorometilfenolchetoni si ottenne usando dapprima il $CaCO_3$ [*Nencki*, Ber., **27**, 2737 (1894); *Friedländer* e *Neudörfer*, Ber., **30**, 1081 (1897); *Feuerstein* e *Brass*, Ber., **37**, 817 (1904)], poi gli idrati alcalini [*Friedländer* e *Schnell*, Ber., **30**, 2153 (1897); *Auwers* e *Müller*, Ber., **41**. 4236 (1908); *Kostanecki* e *Tambor*, Ber., **29**, 237 (1896); *Kostanecki* e *Oppelt*, ivi, 248; *Auwers*, Ann., **439**, 142 (1924)], il $KC_2H_3O_2$ [*Blom* e *Tambor*, Ber., **38**, 3590 (1905)] e più estesemente il $NaC_2H_3O_2$ [*Fries* e collab. loc. cit.; *Auwers* e *Pohl* Ann. **405**, 265, 276 (1914); **439**, 168 (1924); *Auwers*, Ber. **47**, 3307 (1914); **49**, 813 (1916); **50**, 1165, 1173, 1175 (1917)]. In casi particolari vennero usati anche il $AlCl_3$ (*Auwers* e *Hilliger*, Ber. **49**, 2412 (1916) e le basi organiche terziarie (*Auwers*, Ber., **47**, 2337 (1914); **50**, 1156 (1917); Ann., **439**, 143 (1924). Vedi per l'uso dell'H_2O, del $CaCO_3$. dell'$KC_2H_3O_2$ in tale condensazione anche: *Sonn*, Ber., **50**, 1262 (1917). ([19]) Usando alcool al 90 % e acetato sodico cristallizzato, come si trova indicato i rendimenti, pur mantenendosi buoni, sono leggermente più bassi di quelli che si hanno usando alcool assoluto e acetato sodico secco.

estraendole con etere. I cumaranoni così ottenuti debbono essere riparati dall'aria e dalla luce e anche con tali precauzioni lentamente si trasformano, come già fu osservato ([20]). E' necessario quindi assoggettarli subito alle ulteriori reazioni. Nel pallone ove si è effettuato la distillazione al vapor d'acqua, rimane in generale piccola quantità di un prodotto solido, colorato intensamente, che verrà studiato in seguito.

I rendimenti ottenuti furono i seguenti:

	Formola	p. f.	Rendimento %
Cumaranone . . .	IV	102°	80-90
7 metilcumaranone	VII	89°-90°	70
6 »	X	86°	72-75
5 »	XIII	54°	75-80

Preparazione degli isonitrosocumaranoni. — Fu eseguita a mezzo del nitrito sodico, operando in soluzione acetica ([21]). Alla soluzione di 1 p. di cumaranone di recente preparazione in 10 p. di $C_2H_4O_2$ glaciale, si aggiunge lentamente agitando e raffreddando 1 p. di $NaNO_2$. Il liquido dapprima giallo si colora per l'aggiunta del $NaNO_2$ in verde pallido, mentre si svolgono abbondanti vapori nitrosi e lentamente si forma un precipitato bianco cristallino. Dopo riposo, al liquido che ha assunto una colorazione rossastra, si aggiunge ancora 1 p. di $NaNO_2$ con che il liquido riprende il colore giallastro. Dopo una notte, si aggiunge H_2O fredda, che determina la formazione di un precipitato giallo fioccoso costituito dall'isonitrosocumaranone. Si aggiunge H_2O, fino a che tale precipitato più non aumenta. Esso si raccoglie alla pompa e si asciuga. I nitrosocumaranoni così ottenuti hanno colorazione dal giallo pallido al rosso e possiedono un grato odore aromatico. Si purificano per cristallizzazione dall'alcool metilico o dall'alcool etilico o dal benzolo.

I rendimenti ottenuti sono i seguenti:

	Formola	p. f.	Rendimento %
2.isonitrosocumaranone.3 . . .	V	175° c.d.	65-75
2.isonitroso-7.metilcumaranone.3	VIII	194° »	55-60
2.isonitroso-6.metilcumaranone.3	XI	185° »	60-65
2.isonitroso-5.metilcumaranone.3	XIV	187° »	60-65

([20]) *Mameli,* questa Gazzetta, 52, I, 330 (1922); *Higginbothan* e *Stephen,* loc cit.
([21]) *Fries* e *Finck,* loc. cit.; *Fries* e *Frellstedt,* loc. cit., 722.

Dei quattro isonitrosocumaranoni così ottenuti il 2.isonitroso-7.metilcumaranone non era ancora noto. Cristallizzato dal benzolo caldo, si ha sotto forma di cristalli cubici giallo-dorati; dall'etere come prismi rosso-scuri; in entrambi i casi presenta il p.f. 194 c.d.

All'analisi dette i seguenti risultati:

trov. %: C 61,22; H 4,37; N 8,14.

per $C_9H_7O_3N$ calc. : 60,99; 3,99; 7,91.

E' poco solubile in etere e in benzolo a freddo, poco più a caldo. E' solubile anche negli idrati alcalini con colorazione rossa.

Preparazione delle dichetobenzoisosazine. — Per la trasposizione, che conduce dagli isonitrosocumaranoni alle dichetobenzoisosazine, ho seguito con lievi modificazioni il procedimento già indicato nella Nota I, facendo agire in apparecchio a ricadere, chiuso con valvola a H_2SO_4, il PCl_5 sull'isonitrosocumaranone (a parti uguali) finamente polverizzato e sospeso in etere di petrolio anidro. Si riscalda fino a che non si ha più sviluppo di HCl (4-5 ore). Non si osserva nessuna apparente trasformazione nella sostanza. Dopo raffreddamento si aggiunge a poco per volta acqua ghiacciata, ciò che determina nuovo sviluppo di HCl e la formazione di un precipitato giallastro. Questo, separato, lavato con acqua, indi cristallizzato frazionatamente dall'alcool caldo, si dimostra costituito da isonitrosocumaranone inalterato, mescolato con quantità più o meno grandi di dichetobenzoisosazina. Le acque di lavaggio del precipitato, il liquido acquoso etereo danno col riposo o con l'evaporazione quantità variabili di dichetobenzoisosazine, che si purificano per ripetute cristallizzazioni dall'alcool o dall'acqua bollente.

Si ottennero i seguenti rendimenti:

	Formola	p. f.	Rendimento %
2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 . . .	VI	227°	40
8.metil-2.4dichetobenzoisosazina.1.3	IX	207°	45-50
7.metil-2.4dichetobenzoisosazina.1.3	XII	232°	50-52
6.metil-2.4dichetobenzoisosazina.1.3	XV	233°	55-60

2.4.*dichetobenzoisosazina*.1.3. — Il prodotto ottenuto con il metodo ora indicato presentò il p.f. 227°, coincidente con quello della carbonilsalicilamide ([22]). La prova di miscela fatta con carbonilsalicilamide, ot-

([22]) *Einhorn* e collaboratori, loc. cit.

tenuta per azione del fosgene sull'acido salicilico, diede ancora lo stesso p.f. 227°.

8.metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3. — Non era nota. Il prodotto ottenuto con il procedimento descritto si presentò, dopo cristallizzazione dall'alcool, sotto forma di una sostanza fioccosa gialla p.f. 207°. All'analisi diede i seguenti risultati:

trov. %: C 60,88; H 4,05; N 8,10.

per $C_9H_7O_3N$ calc. : 60,99; 3,99; 7,91.

E' solubile in acqua calda, in alcool e nella maggior parte dei solventi organici. E' lentamente solubile negli idrati alcalini, più lentamente ancora nei carbonati alcalini, con colorazione debolmente gialla. Trattata in sospensione acquosa con $FeCl_3$ non dà colorazione a freddo; a caldo si ha colorazione giallo aranciata. La soluzione benzenica dà con soluzione benzenica di $FeCl_3$ a caldo una colorazione giallo-paglierina. Con HCl dil. si scioglie parzialmente a caldo. Con H_2SO_4 conc., non si ha colorazione. La soluzione alcoolica non dà precipitato con acido picrico.

La sua costituzione fu dimostrata mediante l'idrolisi, che determina l'apertura del nucleo osazinico e la formazione dell'amide dell'acido o.cresotinico (formola XVI). Facendo bollire la 8.metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3 sospesa in H_2O con NaOH 7 % per breve tempo (30'), poi acidificando, si ha un precipitato fioccoso giallognolo, che venne purificato per cristallizzazione dall'alcool bollente. Si ottennero degli aghi bianchi p.f. 112 Tale punto di fusione coincideva con quello dell'amide dell'acido o.cresotinico. Questa fu preparata sbattendo per 24 ore l'etere etilico dell'acido o.cresotinico con 4 p. in peso di soluzione 25 % di NH_3 ([23]) e presentò sia da sola, che in miscela col prodotto di idrolisi della 8.metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3, il p.f. 112° ([24]).

Sali metallici. — A confermare il carattere imidico della benzoisosazina ottenuta, se ne prepararono alcuni sali metallici.

Il sale di potassio venne preparato sciogliendo la benzoisosazina nella quantità calcolata di soluzione di KOH, aggiungendo un po' di alcool, fino ad intorbidamento. Per evaporazione cristallizza il sale potassico che separato dalle a. m. si presenta come una polvere cristallina bianca. Riscaldando imbrunisce senza fondere.

([23]) *Anschutz*, Ber. **52**, 1886 (1919); Ann., **439**, 14 (1924). ([24]) *Anschutz*, Ann. **346**, 343 (1906).

Le analisi furono eseguite sulla sostanza essiccata a 100°.

trov. %: K 18,27.

per $C_9H_6O_3NK$ calc. : 18,14.

Il sale di argento fu ottenuto per doppia decomposizione fra $AgNO_3$ e il sale potassico della 8-metil-2.4 dichetobenzoisosazina.1.3 ora indicato. Si presenta sotto forma di una polvere bianca insolubile in H_2O.

trov. %: Ag 37,66.

per $C_9H_6O_3NAg$ calc. : 37,99.

7.metil-2.4.dichetobenzoisosazina-1.3. — Neanche questa dichetobenzoisosazina era nota. Si ottiene col metodo descritto sotto forma di una polvere cristallina di colore bianco paglierina, se cristallizzata dall'acqua calda ove è poco solubile, di colore giallo se cristallizzata dall'alcool caldo, ove si scioglie meglio. In entrambi i casi si ha p. f. 232°.

trov. %: C 60,89 ; H 4,08 ; N 7,66.

per $C_9H_7O_3N$ calc. : 60.99 ; 3,99 ; 7,91.

Presenta gli stessi caratteri di solubilità nei solventi, negli idrati e nei carbonati alcalini indicati per la precedente benzoisosazina. Lo stesso dicasi per il comportamento con $FeCl_3$, con HCl, con H_2SO_4 conc., con acido pirico.

Anche quì, per idrolisi, operando nelle condizioni già indicate per l' isomero precedente, si ebbe l'apertura del nucleo osazinico e il passaggio all'amide dell'acido m.cresotinico (form. XVII), che cristallizzata dall'alcool fornì aghi bianchi p. f. 182°. Per necessità di confronto tale amide venne preparata anche per azione dell' NH_3 sull'acido m.cresotinico ([25]) e si ottenne un prodotto che aveva lo stesso aspetto e lo stesso p. f. dell'amide ottenuta per idrolisi della 7.metil-2.4.dichetobenzoisosazina 1,3. La miscela dei due corpi fuse pure a 182°.

Sali metallici. — Furono ottenuti come per il precedente isomero.

Il sale di potassio si presenta come una polvere bianca infusibile.

trov. %: K 18,26.

per $C_9H_6O_3NK$ calc. : 18,14.

Il sale di Ag è una polvere bianca, insolubile in H_2O.

trov. %: Ag 37,69.

per $C_9H_6O_3NAg$ calc. : 37,99.

6.metil-2.4.dichetobenzoisosazina.1.3. — Il prodotto da me ottenuto si presentò come una polvere gialla, che cristallizza dall'alcool in aghi

([25]) *Anschutz*, **Ann.**, **439**, 14 (1924).

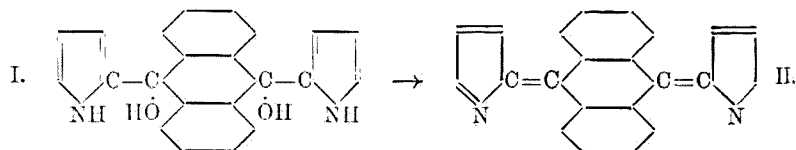
p. f. 233°, coincidente col p. f. già noto per il prodotto dell'azione del clorocarbonato di etile sull'amide dell'acido p.cresotinico ([26]).

Per dimostrare l'identità dei due corpi, fu provocata l'idrolisi del primo a mezzo degli alcali nel modo già indicato. Ottenni l'amide dell'acido p.cresotinico, che cristallizzata dall'alcool si presenta in aghi p. f. 178°. La stessa amide fu preparata per azione dell'NH_3 sull'acido p. cresotinico ([27]). Anche la miscela delle due sostanze fuse a 178°.

Parma. — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

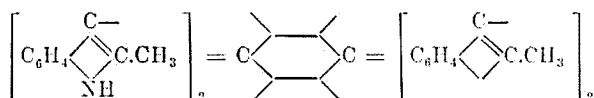
MINGOIA Quintino. — Reazioni delle aldeidi coi magnesilindoli.

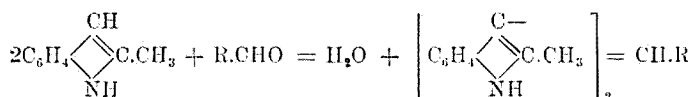
Recentemente ho mostrato ([1]) che facendo agire l'antrachinone sul magnesilpirrolo, si ottiene un prodotto carbinolico, il dipirrilantranolo (I), il quale però elimina facilmente acqua e fornisce un idrocarburo pirrolenico sostituito in γ-, il dipirrolen-diidruroantracene (II):

I. C—C(HO) ... C(OH)—C (NH ... NH) → C=C ... C=C (N ... N) II.

Ho cercato allora di riprodurre lo stesso interessante tipo di prodotti con gli indoli, ma facendo uso del magnesilmetilchetolo ho notato che qualunque siano i rapporti che s'impiegano fra i due componenti, essi reagiscono sempre in modo nettamente diverso, formando un derivato γ-tetrasostituito, il 9-10 tetra α-metilindil.diidruroantracene:

([26]) *Einhorn* e *Mettler*. loc. cit. 3652. ([27]) *Schiff*, Ann., **245**, 44 (1888); *Goldbeck*, Ber., **24**, 3659 (1891); *Auwers*, Ann., **439**, 17 (1924).

([1]) Questa Gazzetta, **56**, II, 24 (1926).

$$\left[C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C- \\ \diagdown\!\!\!\diagup \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C.CH_3 \right]_2 = C \langle \!\!\!\text{—}\!\!\! \rangle C = \left[C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C- \\ \\ \end{smallmatrix} \rangle C.CH_3 \right]_2$$

La reazione quindi, se col magnesilderivato del pirrolo solo in un primo tempo trova riscontro in quella che si compie fra composti carbonilici e le comuni combinazioni organo-magnesiache, formazione cioè di un carbinolo, non ne ha più alcuna col magnesiaco dell'α-metilindolo; e se per esso un'analogia si vuole pure trovare, bisogna riferirsi a quelle sostanze coloranti, i cui leucoderivati vennero ottenuti per primo da E. Fischer [2], condensando una molecola di aldeide con due molecole di metilchetolo:

$$2C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C.CH_3 + R.CHO = H_2O + \left[C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C- \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C.CH_3 \right]_2 = CH.R$$

e che vengono comunemente indicati col nome di rosoindoli, ed anche di dichetoli, intendendosi con quest'ultimo nome differenziarli dai monochetoli, risultanti dalla condensazione di una molecola di aldeide con una di indolo.

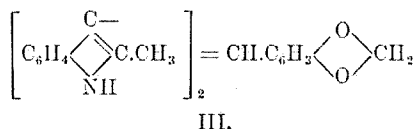
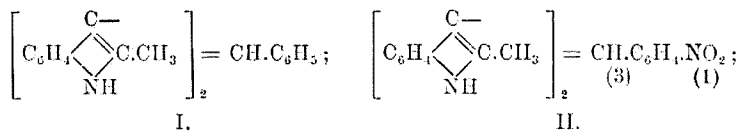
Ora a composti a tipo rosoindolico, io ho trovato che si arriva anche nelle reazioni fra magnesilindoli ed aldeidi diverse, mentre in nessun caso mi è stato dato di osservare la formazione nè di prodotti carbinolici, o per essi di idrocarburi indolidenici paragonabili al dipirrolendiidroantracene (II), nè di composti monochetolici.

Intanto, mentre ho potuto riprodurre con ottimi rendimenti i seguenti tre rosoindoli:

$$\left[C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C- \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C.CH_3 \right]_2 = CH.C_6H_5 ; \qquad \left[C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C- \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C.CH_3 \right]_2 = \underset{(3)}{CH}.C_6H_4.\underset{(1)}{NO_2} ;$$

I. II.

$$\left[C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C- \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C.CH_3 \right]_2 = CH.C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \rangle CH_2$$

III.

(2) Ber., **19**, 2988 (1886).

che E. Fischer [3], C. Renz e K. Loew [4] avevano ottenuti in condizioni non sempre agevoli (presenza di condensanti e riscaldamento in tubi chiusi) sono riuscito a preparare i seguenti nuovi prodotti:

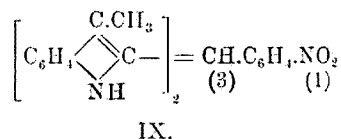
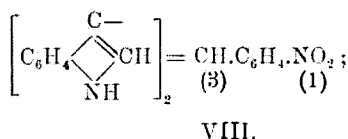
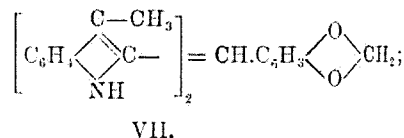
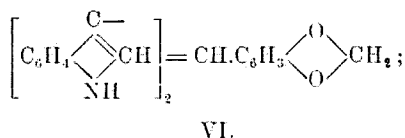
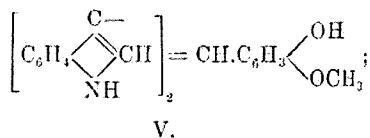
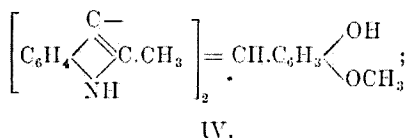
$$\left[C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C- \\ \quad C.CH_3 \\ NH \end{matrix} \right. \right]_2 = CH.C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix} \right. ; \qquad \text{IV.}$$

$$\left[C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C- \\ \quad CH \\ NH \end{matrix} \right. \right]_2 = CH.C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix} \right. ; \qquad \text{V.}$$

$$\left[C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C- \\ \quad CH \\ NH \end{matrix} \right. \right]_2 = CH.C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle CH_2 ; \qquad \text{VI.}$$

$$\left[C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C-CH_3 \\ \quad C- \\ NH \end{matrix} \right. \right]_2 = CH.C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle CH_2 ; \qquad \text{VII.}$$

$$\left[C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C- \\ \quad CH \\ NH \end{matrix} \right. \right]_2 = \underset{(3)}{CH.C_6H_4}.\underset{(1)}{NO_2} ; \qquad \text{VIII.}$$

$$\left[C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C.CH_3 \\ \quad C- \\ NH \end{matrix} \right. \right]_2 = \underset{(3)}{CH.C_6H_4}.\underset{(1)}{NO_2} \qquad \text{IX.}$$

quasi tutti cioè derivati dell' indolo e dello scatolo, mentre quelli finora noti sono nella massima parte derivati del metilchetolo

E' degno di nota tuttavia il fatto che anche con i magnesilderivati degli indoli la condensazione si compie com maggiore facilità con l'α-metilindolo, meno facilmente con l' indolo e assai difficilmente con lo scatolo, ciò che può essere in rapporto alla maggiore o minore possibilità nei tre indoli di fornire la pseudoforma indoleninica.

Tutti i termini da me preparati, appena ottenuti, sono incolori; esposti invece alla luce, in soluzione e in presenza di aria, si colorano intensamente, e per lo più in rosso. D'altra parte queste soluzioni vengono decolorate per azione di un riducente, per formazione del leucoderivato e ridanno le colorazioni primitive per successiva aggiunta di un ossidante anche blando, come il cloruro ferrico.

PARTE SPERIMENTALE.

1. – Di α-metilindilfenilmetano (form. I).

E' il prodotto che si ottiene facendo agire l'aldeide benzoica sul magnesiaco dell'α-metilindolo.

(3) Ann., 242. 372 (1887). (4) Ber., 36. 4326 (1903).

Si prepara anzitutto la soluzione eterea del magnesilmetilchetolo secondo il metodo di B. Oddo ([5]), adoperando gr. 2,4 di magnesio, gr. 11 di bromuro di etile e gr. 13 di α-metilindolo. Dopo avere lasciato raffreddare, si aggiungono a poco a poco gr. 10,4 di aldeide benzoica, distillata al momento e diluita col doppio volume di etere anidro. Si forma un precipitato giallo-canarino, che intorbida il liquido; dopo 12 ore di riposo si nota al fondo del recipiente una massa polverulenta gialla, mentre il precipitato aderente alle pareti del pallone è intensamente colorato in rosso.

Si decompone con ghiaccio e vi si aggiunge acido solforico diluito fino a neutralizzare la parte acquosa, che è fortemente alcalina. Separato lo strato etereo dall'acquoso, si esaurisce questo con altro etere; tutta la parte eterea viene prima sbattuta ripetutamente con una soluzione concentrata di bisolfito sodico, per separare l'aldeide rimasta eventualmente inalterata, poi lavata e concentrata a piccolo volume. Per raffreddamento si separa un prodotto di color bruno, di aspetto cristallino, che purificato dall'alcool metilico si presenta bianco, microcristallino, a p. f. 250 251°.

E' quasi insolubile, a freddo e a caldo, in alcool etilico e cloroformio; non si scioglie in benzolo, ligroina ed etere di petrolio, ma è abbastanza solubile a caldo in alcool metilico e in etere acetico.

trov. %: C 85,78; H 6,49; N 8,11

per $C_{25}H_{22}N_2$ calc. : 85,66; 6,33; 7,99

Il peso molecolare, determinato crioscopicamente in naftalina, diede:

C	Δ	M
1,144	0°,210	366,20
2,973	0°,580	353,62

Calcolato p. m. 350,192.

2. – Di α-metilindil m.metossi p.ossibenzilidene (form. IV).

Preparata la soluzione eterea del magnesilmetilchetolo come nel caso precedente (da gr. 1,2 di Mg, gr. 5,5 di C_2H_5Br e gr. 6,5 di α-metilindolo), vi aggiunsi una quantità proporzionale (1-2) del magnesiaco dell'aldeide vanilica, ottenuto a parte da gr. 3 8 di aldeide, gr. 2,8 di bromuro di etile e gr. 0,6 di magnesio. Così operando, si evita che

([5]) Questa Gazzetta, 39, 654 (1909).

l'atomo d'idrogeno dell'ossidrile fenolico, contenuto nella molecola della vaniglina, decomponga il magnesilmetilchetolo, ripristinando α-metilindolo. Riscaldai per un'ora a b.m., per completare la reazione e dopo raffreddamento trattai con ghiaccio; il prodotto della reazione, colorato in rosso-mattone, rimase quasi tutto indisciolto. Neutralizzai con acido solforico diluito il liquido, che presentava decisa reazione alcalina e separai la parte eterea dall'acquosa e dal residuo rimasto insolubile. Esaurita poi con altro etere la parte acquosa, trattai la porzione eterea e il prodotto insolubile nel seguente modo:

Parte eterea. — Dopo averla dibattuta varie volte con una soluzione fresca di bisolfito sodico, allo scopo di togliere le eventuali tracce di aldeide vanillica non entrata in reazione, eliminai per distillazione la maggior parte dell'etere e lasciai cristallizzare. Ottenni così una massa bruna, che trattai prima con benzina di petrolio, per sciogliere l'α-metilindolo che poteva non avere reagito, e poi cristallizzai dall'alcool etilico. Il prodotto risultò identico a quello che qui appresso descrivo.

Parte insolubile. — Purificata per successive cristallizzazioni dall'alcool etilico, si ebbe in microcristalli, colorati in rosa, a p. f. 220°.

Una determinazione d'azoto diede:

trov. %: N 7,34

per $C_{26}H_{24}O_2N_2$ calc. : 7,07

ciò che corrisponde per l'α-metilindil m.metossi p.ossibenzilidene. Esso è solubile a freddo in etere acetico e in acido acetico, a caldo in alcool e in acetone; stentatamente solubile negli acidi minerali diluiti, anche a caldo, si scioglie bene in acido solforico concentrato, con colorazione giallo-cedrina, e in acido cloridrico concentrato, con colorazione giallo rossastra. Le soluzioni acide si decolorano per aggiunta di un granello di zinco e ridanno le colorazioni primitive per successivo trattamento con poche gocce di una soluzione di cloruro ferrico.

Acetilderivato. — La sostanza precedente, messa a bollire, per circa 48 ore, con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso, fornisce un acetilderivato che, cristallizzato prima da benzolo e benzina, poi dall'alcool etilico, si presenta come una polvere bruna, fondente a 170°. La determinazione del numero di acetili diede i seguenti risultati, corrispondenti a un triacetilderivato:

trov. %: $(CH_3.CO—)$ 24,56

per $C_{32}H_{30}O_5N_2$ (triacetile) calc. : 24,71

3. - Diindil m.metossi p.ossibenzilidene (form. V).

Al magnesilindolo preparato da gr. 0,6 di magnesio, gr. 2,8 di bromura di etile e gr. 3 di indolo, aggiunsi la soluzione eterea della magnesilvaniglina ottenuta, come nel caso precedente, da gr. 1,9 di aldeide; completai la reazione, riscaldando a b. m. per 24 ore.

Decomposi con ghiaccio il prodotto di reazione, che si presentava sotto forma polverulenta rossa ed aggiunsi acido solforico diluito fino a neutralizzare il liquido acquoso, fortemente alcalino. Separai l'estratto etereo, intensamente colorato in rosso, dalla parte acquosa; esaurii questa con altro etere ed operai sui varii estratti eterei nel solito modo.

Trattai il residuo solido, di aspetto resinoso, ottenuto dopo eliminazione dell'etere, con ligroina all'ebollizione e cristallizzai la parte indisciolta, polverulenta, dall'alcool acquoso. Ottenni un prodotto microcristallino, leggermente colorato in rosso, a p. f. 141-142°, notevolmente solubile in alcool metilico ed etilico, in acetone cloroformio ed etere acetico. Poco solubile in benzolo, è praticamente insolubile in ligroina, benzina ed etere di petrolio. Le soluzioni, dapprima incolori, si colorano intensamente in rosso, lasciate all'aria e alla luce.

trov. %: N 7,39

per $C_{24}H_{20}O_2N_2$ calc. : 7,60

Per lo scarso rendimento ottenuto in questa operazione non ho potuto preparare nè il derivato acetilico nè il derivato benzoilico di questo prodotto.

4. - Di α-metilindilossimetilenbenzilidene (form. III).

E' il composto risultante dall'azione dell'eliotropina sul magnesiaco dell'α-metilindolo.

Preparato il magnesilmetilchetolo, impiegando gr. 1,2 di Mg, gr. 5,5 di C_2H_5Br e gr. 6,5 di α-metilindolo, vi aggiunsi gr. 3,9 di eliotropina disciolta in etere anidro e riscaldai a bagno-maria per 2 ore. Dopo raffreddamento, fatta la decomposizione con ghiaccio, neutralizzai con acido solforico diluito la parte acquosa, che separai dalla eterea ed esaurii con altro etere.

Per concentrazione della porzione eterea, previamente dibattuta con soluzione fresca di bisolfito sodico, ottenni una massa cristallina biancorosea, poco solubile in alcool metilico, molto solubile in acetone, etere acetico, cloroformio e benzolo. Per successive cristallizzazioni dall'al-

cool metilico, si ha il diα-metilindilossimetilenbenzilidene puro, a p. f. 211-213°.

trov. %: N 7,10

per $C_{26}H_{22}O_2N_2$ calc. : 7,26

Il prodotto si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione rosso-viva; sciolto nei comuni solventi sopra ricordati, impartisce a poco a poco al liquido una intensa colorazione rossa.

Acetilderivato. — Lo si ottiene facendo bollire per circa 4 ore il prodotto con un leggero eccesso di anidride acetica, in presenza di un pezzetto di acetato sodico fuso. Dopo aver poi decomposto l'eccesso di anidride con acqua, si ha una massa resinosa rosso-bruna, facilmente solubile in alcool e negli altri solventi, insolubile in acqua. Cristallizzata dall'alcool acquoso, fonde nettamente a 112°.

La determinazione del numero di acetili diede i seguenti risultati:

trov. %: (CH_3.CO—) 18,05

per $C_{30}H_{26}O_4N_2$ (biacetile) calc. : 17,99

Benzoilderivato. — L'ho preparato col metodo Schotten-Baumann, aggiungendo la quantità stabilita di cloruro di benzoile alla soluzione piridica del prodotto precedente; dopo conveniente riposo separai il precipitato bruno-rossastro, formatosi in seno al liquido e lo cristallizzai dall'alcool etilico. La sostanza pura fonde tra 135-140°; corrisponde a un dibenzoilderivato, come risulta dalla seguente determinazione:

trov. %: (C_6H_5.CO—) 34,64

per $C_{40}H_{30}O_4N_2$ (dibenzoile) calc. : 34,88

5. - Diindilossimetilenbenzilidene (form. VI).

Operando come nella preparazione precedente, impiegai gr. 1,8 di eliotropina sciolta in etere anidro. Si nota una debole reazione con formazione di un precipitato bianco, solubile in parte nell'etere. Si scalda a bagno maria per circa 20 ore e, dopo raffreddamento, si procede alla decomposizione con ghiaccio. Neutralizzata con acido solforico diluito la parte acquosa, si separa questa dallo strato etereo e la si esaurisce con altro etere.

Si tratta l'estratto etereo con bisolfito sodico, per eliminare l'eliotropina e l'indolo rimasti inalterati, poi lo si lava, si asciuga, si concentra a piccolo volume e si fa cristallizzare. Si ottiene in tal modo una massa rossa resinosa; questa, ripresa con alcool etilico, lascia depositare una polvere microcristallina bianca, che all'aria si colora subito in giallo e poi in rosso.

Il prodotto puro, a p. f. 89-91°, è solubile in alcool, acetone, cloroformio, etere acetico, poco solubile in benzolo e ligroina; si scioglie anche in acido solforico concentrato con colorazione rosso-carminio.

trov. %: N 7,50

per $C_{24}H_{18}O_2N_2$ calc. : 7,65

Acetilderivato. — Lo si è ottenuto nel solito modo, per ebollizione (prolungata per 4 ore) con anidride acetica in eccesso e un pezzetto di acetato sodico fuso. Cristallizzato dall'alcool diluito, fonde a 99-100°. La determinazione del numero degli acetili diede i seguenti risultati:

trov. %: (CH_3.CO—) 19,02

per $C_{28}H_{22}O_4N_2$ (biacetile) calc. : 19,01

Benzoilderivato. — Lo si ottiene col metodo Schotten-Baumann sotto forma di lamelle rosse, a p. f. 70°, facilmente solubili nei comuni solventi organici, insolubili in acqua. Corrisponde a un dibenzoilderivato, come risulta dalla seguente determinazione:

trov. %: (C_6H_5.CO—) 36,30

per $C_{38}H_{26}H_4N_2$ (dibenzoile) calc. : 36,58

6. - Di β-metilindilossimetilenbenzilidene (form. VII).

Al magnesilscatolo, preparato da gr. 1,2 di Mg, gr. 5,5 di C_2H_5Br e gr. 6,5 di scatolo, aggiunsi gr. 3,9 di eliotropina, in soluzione nell'etere anidro; completai la reazione riscaldando 20 ore a bagno-maria e dopo raffreddamento, decomposi con ghiaccio. Neutralizzai le acque alcaline con acido solforico diluito, separai la parte eterea dall'acquosa ed esaurii quest'ultima con altro etere. Separai dall'estratto etereo la eliotropina rimasta inalterata mediante trattamento con bisolfito sodico, concentrai a piccolo volume, e poichè il liquido odorava fortemente di scatolo, lo distillai in corrente di vapore. Ripresi il residuo non volatile, colorato in rosso-scuro, con alcool e lasciai cristallizzare. Ottenni così un prodotto polverulento giallastro, a p. f. 94°, facilmente solubile nei comuni solventi organici; le soluzioni all'aria si colorano prontamente in rosso. Anche in acido solforico concentrato, la sostanza si scioglie con intensa colorazione rossa.

In questa preparazione il rendimento è molto scarso.

trov. %: N 7,00

per $C_{26}H_{22}O_2N_2$ calc. : 7,10

7. – Di α-metilindil m.nitrobenzilidene (form. II).

Impiegai gr. 3,8 di m.nitrobenzaldeide per la solita quantità di magnesilmetilchetolo; notai debole reazione con formazione di un precipitato prima giallo, poi bruno. Riscaldai per un'ora a b. m. e dopo decomposi con ghiaccio. Fatte le solite estrazioni con etere, la parte eterea venne trattata con bisolfito sodico, lavata, concentrata a piccolo volume e lasciata cristallizzare; ottenni una massa giallo-bruna, che purificai ripetutamente prima con alcool e poi con acetone. Il prodotto puro, a p. f. 271° ([6]), si presenta in cristalli aranciati; ha gli stessi caratteri di solubilità degli altri rosoindoli.

trov. %: N 10,73
per $C_{25}H_{21}O_2N_3$ calc. : 10,63

8. – Diindil m.nitrobenzilidene (form. VIII).

Al magnesilindolo preparato da gr. 0,6 di Mg, gr. 2,8 di C_2H_5Br e gr. 3 di indolo, aggiunsi gr. 1,9 di aldeide m.nitrobenzoica; osservai una debole reazione, che agevolai scaldando a b. m. per 24 ore. Dopo avere decomposto con ghiaccio e acidificato con acido solforico diluito ottenni una parte acquosa limpida, uno strato etereo e un residuo solido insolubile; separai la parte eterea dall'acquosa, esaurii questa con altro etere e trattai l'estratto etereo (A) e il prodotto insolubile (B) nel modo seguente:

A) Feci il solito trattamento con bisolfito sodico, lavai, concentrai a piccolo volume e lasciai cristallizzare. Il residuo, cristallizzato dal benzolo, si mostrò identico a quello sotto descritto.

B) Cristallizzai ripetutamente dall'alcool acquoso e poi dal benzolo; ottenni un prodotto polverulento bruno, fusibile sopra i 260°.

trov. %: N 11,63
per $C_{23}H_{17}O_2N_3$ calc. : 11,44

9. – Di β-metilindil m.nitrobenzilidene (form. IX).

E' il prodotto di reazione, che si forma in assai scarsa quantità, tra m.nitrobenzaldeide e magnesilscatolo.

Operando came nel caso precedente, si ottengono solo piccole quantità di un prodotto che non ha più l'odore sgradevole dello scatolo, ha

([6]) Il punto di fusione riportato da Fischer è invece di 263°.

aspetto polverulento e colore grigio-giallastro; dopo varie cristallizzazioni, fonde a 160° con decomposizione. Lo scarso rendimento non mi permise di procedere, sul prodotto ottenuto, ad uno studio accurato; tuttavia sembra si possa attribuire anche a questa sostanza una formula analoga a quella dei precedenti rosoindoli. Mi riprometto di ritornare su tale prodotto in altro lavoro, nel quale comprenderò le reazioni che ho già iniziate sia coi chetoni ed i magnesilindoli, sia coi chetoni e le aldeidi ed i magnesilpirroli.

APPENDICE.

Già da qualche tempo in questo laboratorio ho eseguito alcune esperienze che avevano lo scopo di dimostrare quale fosse il meccanismo d'azione degl'indoli usati come fissatori di profumi.

Con questo nome, com'è noto, si sogliono generalmente indicare, per quanto un po' empiricamente, quei prodotti che sono capaci di stabilizzare i profumi molto volatili. Per lo più sono caretterizzati dal fatto di possedere un odore persistente che può essere gradevole o sgradevole, qualche volta sono inodori e si ritiene che abbiano la proprietà di trasformare gli olii essenziali in una specie di vernice a debole tensione di vapore, senza alterarne gran che l'odore o piuttosto migliorandolo.

Fissatori classici sono l'ambra grigia, lo zibetto, il muschio, tra le sostanze di origine animale; l'incenso, lo storace, i balsami di Perù e Tolù, il benzoino, la fava tonka, la vaniglia, fra le vegetali. Vengono però anche impiegate sostanze chimiche, come l'agfa (etere benzilico dell'acido salicilico), muschi artificiali, il benzilisoeugenolo, il laudano e, tra le sostanze relativamente moderne, l'indolo, lo scatolo ed il metilchetolo; ma sopratutto sono i primi due che la pratica ha definito come forti fissatori.

Ora, dalle mie esperienze, risulterebbe che tale potere diverso di fissazione dei profumi da parte degli indoli risiede, qualora il profumo contenga composti aldeidici, nella maggiore o minore facilità di formazione di rosoindoli, che è, come ho già ricordato, minima con lo scatolo, un poco più accentuata con l'indolo, massima col metilchetolo.

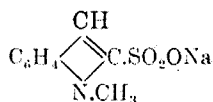
Io ho voluto anche eseguire delle esperienze direttamente con alcune aldeidi e i tre indoli, sciogliendoli in alcool a 85° ed usando per poche quantità di indoli, notevoli quantità di aldeidi. Queste miscele, di grado alcoolico e concentrazione ben conosciute (per cc. 50 di alcool, gr. 0,1 di indolo e gr. 2 di aldeidi), racchiuse in boccette a vetro incoloro e lasciate alla luce diffusa per un anno e alla luce diretta per altrettanto tempo, hanno presentato progressivamente delle notevoli variazioni cromatiche, le quali si sono manifestate molto intense nelle miscele aventi come fissatore l'α-metilindolo, meno evidenti in quelle con l'indolo, meno ancora nelle soluzioni contenenti scatolo.

Sottoponendo le miscele alcooliche a distillazione in corrente di vapore, nel liquido distillato passano gli indoli rimasti inalterati, mentre dalle acque non distillate e filtrate, ancora calde, si separano per raffreddamento le aldeidi; in ogni caso però rimangono nel pallone dei residui, in quantità variabile a seconda degli indoli contenuti nelle soluzioni di partenza. Tali prodotti, non distillati a vapore e separati dalle acque madri ancora calde, corrispondono agli stessi rosoindoli da me ottenuti nel modo già descritto.

Pavia. — Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università. Maggio 1926.

ODDO Bernardo e MINGOIA Quintino. — **Sintesi per mezzo dei magnesilpirroli. - Serie II. (Nota IX). Reazioni con anidridi e cloroanidridi inorganiche e sulla formazione e costituzione di alcuni tiocomposti indolici.**

Per il pirrolo come per l' indolo mancano ancora oggi dei prodotti di sostituzione nel nucleo tetrolico con alcuni radicali di acidi inorganici e segnatamente con quelli degli acidi dello zolfo, sì da avere, per es., acidi solfinici e solfonici. Per essi non sono infatti applicabili, come è noto, i comuni processi di solfonazione, ed i metodi di preparazione degli acidi solfinici sono, in gran parte, fondati, o sull'uso di acidi solfonici, o di prodotti ad essi affini: cloruri solfonici, solfoni ecc., pure questi sconosciuti. Il solo prodotto solfonico che si riscontra in letteratura, è il sale sodico dell'acido n.metilindolsolfonico:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N.CH_3 \end{matrix}\right\rangle C.SO_2ONa$$

ottenuto con la reazione di Hinsberg (1) (riscaldamento della metilanilina con gliossalbisolfitosodico), reazione che non è stata però possibile di estendere alla preparazione di altri acidi solfonici indolici, inquantochè l'analina e la toluidina reagiscono in modo affatto diverso, formando derivati glicocollici. Acidi solfonici ma di naftoindoli si ottengono invece con l'α e β-naftilamina e con la etilnaftilammina.

Neil' intento pertanto di poter riuscire a colmare queste e simili lacune, abbiamo voluto incominciare a studiare l'azione di alcuni cloruri d'acidi inorganici è di qualche anidride pur, essa inorganica, ed in questa Nota riferiamo sui risultati finora ottenuti col cloruro di solforile, l'anidride solforosa ed il solfuro di carbonio.

Che il cloruro di solforile potesse fornire acidi solfinici risultava possibile da reazioni ottenute da uno di noi fin dal 1905 (2). Allora sia con il C_2H_5MgJ che col C_6H_5MgBr si ottennero i rispettivi acidi, attra-

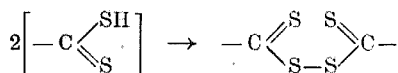
(1) Ber., **21**, 111 (1888); **25**, 2515 (1892); *Hinsberg* e *Rosenzweig*, Ber., **27**, 3256 (1894). (2) *B. Oddo*, Questa Gazzetta, **35**, II, 136 (1905); Atti Acc. Lincei, (5), **14**, I, 169 (1909).

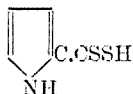
verso la preliminare formazione di derivati clorosolfonici $R.SO_2Cl$, prodotti, quest'ultimi, che recentemente si è riusciti pure a separare ed a dimostrarne per via diretta la trasformazione in sali solfinici, mediante un'altra molecola di magnesiaco ([3]). Ed agli stessi acidi ha pure condotto l'anidride solforosa, così come avviene con l'impiego del zincoalchili.

Ora il cloruro di solforile, tanto col magnesilpirrolo che con i magnesilindoli, conduce a sostanze di natura non acida: prodotti neri o bruni col primo, diversamente colorati con gli altri, costituiti da miscele, probabilmente di solfossidi, solfoni e forse anche solfuri, difficilmente separabili, specialmente se provenienti dal pirrolo. Dai prodotti di reazione col magnesilindolo e col magnesilmetilchetolo sono i prodotti solfonici che siamo riusciti finora ad isolare.

Sostanze pure di natura non acida, si hanno con l'anidride solforosa e anche per esse si verifica che quelle provenienti dal pirrolo si presentano nere o brune, di difficile purificazione ed identificazione, mentre quelle provenienti dagli indoli offrono minore difficoltà. Abbiamo così isolato solfuri e solfossidi, i primi dei quali identici ai solfuri ottenuti da Madelung e Tencer per azione diretta dello zolfo sui magnesilindoli ([4]): il solfuro di indolile ed il solfuro di α-metilindolile.

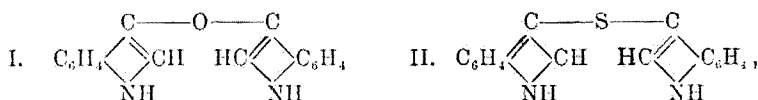
Sostanze cristalline si ottengono poi per azione del solfuro di carbonio con i magnesindoli. Gli acidi tiontiolici che si formano sono di consistenza oleosa; ma a contatto dell'aria, si ossidano nei corrispondenti disolfuri:

$$2\left[-C\begin{matrix}\diagup SH\\ \diagdown\!\!\diagdown S\end{matrix}\right] \rightarrow -C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup S \quad S\diagdown\!\!\diagdown\\ \diagdown S-S\diagup\end{matrix}C-$$

e sono questi che si presentano solidi e facilmente cristallizzabili. Anche l'acido ditiopirrolcarbonico:

$$\underset{NH}{\boxed{}}\,C.CSSH$$

è oleoso e fornisce pure il disolfuro corrispondente che è solido.

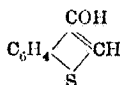
([3]) *E. Cherbuliez* e *G. Schnauder*, Helvetica Chim. Acta, 6. 249 (1923). ([4]) Ber., 48, 949 (1915).

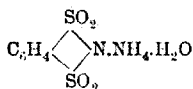
Trattanto degli eteri indossilici, uno di noi ([5]) ha dimostrato che il derivato etereo del β-ossindolo (I) fornisce, per scissione con acido cloridrico, indossile e cloroindolo e che questo ossidandosi ad isatina dà per successiva copulazione rosso d'indaco (indirubina). Nello stesso modo il solfuro d'indolile, se fosse di costituzione analoga (II):

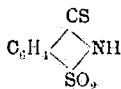
$$\text{I.}\quad C_6H_4\langle\begin{matrix}C\\NH\end{matrix}\rangle CH \;-O-\; HC\langle\begin{matrix}C\\NH\end{matrix}\rangle C_6H_4 \qquad \text{II.}\quad C_6H_4\langle\begin{matrix}C\\NH\end{matrix}\rangle CH \;-S-\; HC\langle\begin{matrix}C\\NH\end{matrix}\rangle C_6H_4,$$

trasformandosi anzitutto in tioindossile, dovrebbe successivamente fornire tioindaco oppure, per la contemporanea presenza di cloroindolo, monotioindirubina ([6]), ambedue presumibilmente colorati.

Il solfuro d'indolile invece resiste all'azione dell'acido cloridrico anche bollente, sia che si usi l'acido da solo o in presenza di cloroformio.

([5]) *B. Oddo*, Questa Gazzetta, 46, I, 323 (1916). ([6]) In letteratura col nome di tioindossile è indicato il prodotto di fusione con alcali dell'acido feniltioglicolico-o-carbonico e quindi l'ossitionaftene:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}COH\\S\end{matrix}\rangle CH$$

e come tioindaco il corrispondente prodotto d'ossidazione. Si conosce anche una monotioindirubina, ma non è che il prodotto di condensazione dell'ossitionaftene col cloruro di isatina. Improprietà simili nella nomenclatura, che sarebbe bene togliere, si riscontrano anche in altri tiocomposti. Si chiama così, per es., tiosaccarina il sale di ammonio dell'acido o-benzoldisolfonico:

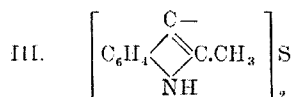
$$C_6H_4\langle\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\rangle N.NH_4.H_2O$$

(Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 40, 446 (1921), mentre la vera tiosaccarina è quella descritta da Anna Mannessier:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CS\\SO_2\end{matrix}\rangle NH$$

Questa Gazzetta, 44, I, 703 (1914).

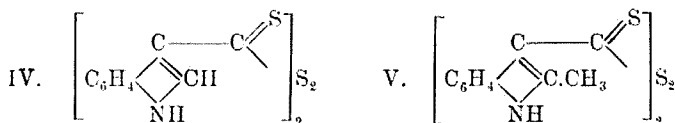
Resiste pure agli idrati alcalini caldi, all'azione riducente provocata da zinco ed acido acetico ed in generale, come hanno pure osservato Madelung e Tencer, si comporta indifferentemente rispetto alla maggior parte dei reagenti chimici. Lo stesso comportamento presenta il solfuro di α-metilindolile.

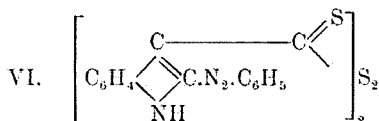
Tuttavia se si aggiunge a goccia a goccia HCl concentrato sul solfuro d'indolile disciolto in acetone, nel quale è molto più solubile che in cloroformio, si ottiene una colorazione giallognola che s'intensifica sempre più fino al bruno oscuro, lasciando la soluzione all'aria per qualche giorno, mentre si separano grumi nerastri di sostanza che si disciolgono completamente in cloroformio con colorazione giallo-bruna. Sia questo estratto cloroformico che la soluzione di partenza rimangono inalterati per aggiunta di ossidanti; si decolorano invece notevolmente se trattati con alcali. Sembra quindi, per quanto il comportamento predetto non corrisponde esattamente a quanto si nota nei comuni metodi di ricerca dell'indossile (metodo degli ossidanti e metodo degli indogenidi) che possa esistere anche un tioindossile ed un tioindaco, e ci riserviamo di fare nuove ricerche in proposito.

Aggiungendo a soluzioni alcooliche dei due solfuri poche gocce di soluzione di nitrato d'argento ed una goccia di ammoniaca, si ottiene col solfuro indolico un precipitato rosso-violaceo, solubile in eccesso di ammoniaca, e col solfuro dell'α-metilindolo un precipitato rosso-arancio solubile anch'esso in eccesso di ammoniaca. Inoltre se si tratta con cloruro di fenildiazonio il solfuro d'indolile si ottiene un bellissimo prodotto di copulàzione; nulla invece si ottiene col solfuro di α-metilindolile, in relazione al fatto di avere quest'ultimo le due posizioni α e β già sostituite. Tale comportamento pertanto non lascia dubbio che il legame dello zolfo con i due residui indolici sia al carbonio e non all'azoto, come propendono Madelung e Tencer, in base ai risultati negativi da loro ottenuti nella ricerca degli imminogruppi. Rimanendo fissato l'attacco in β per il solfuro di α-metilindolile:

$$\text{III.} \quad \left[C_6H_4 \begin{matrix} C- \\ \diagup\!\!\diagdown \\ \diagdown\!\!\diagup \\ NH \end{matrix} C.CH_3 \right]_2 S$$

due formule possibili restano per l'altro solfuro: l'una col legame nel posto α, l'altro in quello β, ed è a quest'ultima che noi diamo la preferenza, sia per quanto si è potuto osservare con altri prodotti, sia per i risultati ottenuti con le altre sostanze che qui stesso descriviamo, i disolfuri cioè derivanti rispettivamente dagli acidi ditioindolcarbonico

e ditio–α-metilindolcarbonico. Questi resistono pure all'azione degl' idrolizzanti, forniscono dei derivati argentici, e mentre si riesce a copulare col sale di fenildiazonio il disolfuro indolico, nulla si ottiene col disolfuro dell'α-metilindolo. Fusi poi con potassa, l'uno ci ha fornito l'acido β-indolcarbonico e l'altro l'acido α-metil β-indolcarbonico. Ai due disolfuri spettano quindi le formule seguenti:

$$\text{IV.}\quad \left[C_6H_4\langle\overset{C\text{———}C\langle^{S}}{\diagdown\!\!\!\diagup}\rangle CH \atop NH \right]_2 S_2 \qquad \text{V.}\quad \left[C_6H_4\langle\overset{C\text{———}C\langle^{S}}{\diagdown\!\!\!\diagup}\rangle C.CH_3 \atop NH \right]_2 S_2$$

rimanendo fissata per il prodotto di copulazione del disolfuro dell'indolo la costituzione:

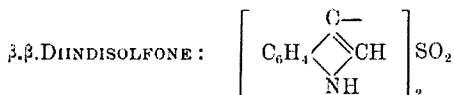
$$\text{VI.}\quad \left[C_6H_4\langle\overset{C\text{————}C\langle^{S}}{\diagdown\!\!\!\diagup}\rangle C.N_2.C_6H_5 \atop NH \right]_2 S_2$$

PARTE SPERIMENTALE.

Si è già ricordato che sia il cloruro di solforile che l'anidride solforosa forniscono col magnesilpirrolo, sostanze nere o brune, amorfe, e contenenti zolfo. Abbiamo ripetuto più volte queste reazioni, cercando di metterci nelle migliori condizioni per evitare la formazione di questi neri, ma finora sempre con risultato negativo.

Aggiungendo a poco a poco ed agitando il cloruro di solforile ($^1/_{20}$ di mol.), diluito con etere anidro sulla soluzione eterea di magnesilpirrolo ($^1/_{10}$ di mol.) bene raffreddata, si produce una viva reazione ed liquido assume subito una colorazione verde oscura che poi passa al bruno ed al nero, così come avviene con la parte densa, oleosa che va formandosi fin dalle prime aggiunte della cloro-anidride. Lasciando in riposo per circa dodici ore e trattando poi con ghiaccio e bicarbonato di sodio fino a lasciare la reazione debolmente acida, si separa un abbondante prodotto amorfo, bruno nero, non fusibile, contenente piccole quantità di magnesio che perde quasi completamente per ripetuti lavaggi con acido solforico diluito. Allora contiene anche zolfo ed affatto cloro. È insolubile nei più comuni solventi organici come pure in etere acetico, piridina, anilina; insolubile nei carbonati ed idrati alcalini an-

che concentrati. Risultati analoghi si ottengono con l'anidride solforosa. Fatta gorgogliare attraverso la soluzione eterea di magnesilpirrolo, questa anzitutto acquista una colorazione verde mentre si formano dei grumi giallo-chiari che dànno infine una massa bruno-nera. Eseguendo il solito trattamento con ghiaccio si separa un'abbondante sostanza amorfa nera, che trattiene anch'essa tracce di magnesio anche dopo ripetuti lavaggi con acido solforico. Altro prodotto nero si ottiene dalle acque madri filtrate per aggiunta di acido solforico, per quanto esse fossero già nettamente acide. I due prodotti neri contegono anch'essi zolfo e sono pure insolubili nei citati solventi organici, come nei carbonati e negli idrati alcalini. Si sono analizzate più volte queste sostanze, ma i numeri ottenuti non consentono di riferirsi a qualcuna delle possibili formole, probabilmente per la ragione, come si è già ricordato, che si tratta di miscele formate principalmente da solfossidi e solfoni e forse anche solfuri. Sta nel fatto che i nostri prodotti sono diversi dai neri di pirrolo solforati, ottenuti da Giuia e Gherchi per azione dello zolfo sul magnesilpirrolo [7].

I.

β.β.Diindisolfone: $\left[C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C- \\ \diamond \\ NH \end{smallmatrix} \rangle CH \right]_2 SO_2$

E il prodotto di reazione fra cloruro di solforile e magnesilindolo. Raffreddando con acqua ghiacciata il pallone contenente la soluzione eterea di magnesilindolo (gr. 1,2 di magnesio, per gr. 5,5 di C_2H_5Br e gr. 5,5 di indolo), vi si aggiunse a poco a poco ed agitando la soluzione pure eterea di cloruro di solforile (gr. 3,3 pari a $^1/_2$ molecola per una di magnesilderivato). Dapprima si forma un precipitato giallo che si dissolve agitando; successivamente il precipitato passa a giallo aranciato, quindi al rosso mattone, mentre il liquido che in principio aveva colorazione verde acquista lo stesso colore; infine, ad aggiunta completa della cloroanidride, sia il liquido che il precipitato assumono colorazione verde oscura. Dopo di avere agitato ancora per bene si è fatto bollire per quattro ore; indi si è trattato con ghiaccio e con bicarbonato sodico in polvere fino a togliere quasi completamente la reazione acida. Si ebbe così uno strato etereo ed uno acquoso aventi in

[7] Questa Gazzetta, **50**, I, 362 (1920).

sospensione una piccola quantità di un prodotto solido, colorato in bruno nero. Si filtrò e si esaurirono le acque con altro etere. Il prodotto bruno di cui sopra, data la piccola quantità, l'aspetto piuttosto resinoso ed il fatto che non bruciava completamente, venne trascurato La parte eterea portata a piccolo volume venne versata su ligroina; si ebbe un precipitato colorato in giallo oscuro, che purificato ulteriormente dall'alcool acquoso fonde a 151-152°.

trov. %: S 11,10; N 9,64.

per $C_{16}H_{12}O_2SN_2$ calc. : 10,82; 9,45.

Corrisponde cioè al diindilsolfone, essendo fra l'altro il diindilsolfossido in aghi incolori a p. di f. 157°. Trattato con zinco ed acido acetico non fornisce il corrispondente solfuro, ciò che avviene invece col diindilsolfossido. Resiste all'azione degli idrati alcalini, anche a caldo, e fornisce un derivato argentico, per cui l'attacco è in una delle due posizioni α o β del nucleo tetrolico e verosimilmente per le ragioni precedentemente dette, nel posto β.

Abbiamo tentato di passare da questo solfone, per trattamento con acido solforico concentrato, all'acido pirrolsolfonico, in modo analogo a quanto avviene col difenilsolfone, ma la piccola quantità di prodotto da cui siamo partiti non ci ha permesso finora di trarre alcuna utile conclusione.

Il diindilsolfone si scioglie oltre che in alcool etilico, in acetone, etere acetico; è quasi insolubile in benzolo. benzina, ligroina ed etere di petrolio.

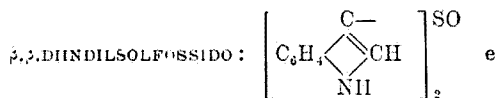
Operando come nella reazione precedente si è fatto pure agire il cloruro di solforile sul magnesilmetilchetolo e si ebbe anche qui in definitiva una porzione principale, colorata in rosso viola intenso, che purificata, prima precipitandola dalla sua soluzione eterea con ligroina e e poi dall'alcool acquoso, si decompone per riscaldamento senza fondere in modo netto. E' probabile che anche qui si tratti di un prodotto solfonico, il di α-metilindilsolfone, come ci ha mostrato anche la seguente analisi di azoto.

trov. %: N 8,81.

per $C_{18}H_{16}O_2SN_2$ calc. : 8,64.

Essendosi tuttavia potuto constatare che per piccole variazioni nelle condizioni di esperienza, non facili a stabilirsi, si può ottenere anche solfuro e qualche altro prodotto secondario che fa pensare ad una doppia sostituzione, cioè all'azoto e contemporaneamente al carbonio, ci riserviamo di ritornare a trattare su questa reazione.

II.

β.β.DIINDILSOLFOSSIDO : $\left[C_6H_4 \langle \begin{matrix} C- \\ \\ NH \end{matrix} \rangle CH \right]_2 SO$ e

SOLFURO DI INDILE (form. II).

S ottengono nella reazione fra anidride solforosa e magnesilindolo.

Preparato il magnesilderivato partendo da gr. 2,34 di indolo, gr. 0,48 di magnesio e gr. 2,10 di bromuro di etile, vi si fece passare, riscaldando a bagno-maria, fino a netto rifiuto (circa 6 ore) una lenta corrente di anidride solforosa pura e secca. Si ebbe in definitiva un magma bruno che venne trattato con ghiaccio e poco etere. Si ottenne in tal modo una parte acquosa limpida, uno strato etereo ed un prodotto solido rimasto in sospensione fra i due liquidi (sostanza A). Le acque a reazione fortemente acida, vennero esaurite con altro etere; tutta la parte eterea poi, avendo pur, essa reazione acida, venne lavata con soluzione satura di carbonato sodico, ciò che fece assumere al liquido una magnifica fluorescenza. Da questa soluzione alcalina nulla però si potè ricavare per successiva concentrazione ed acidificazione con acido solforico diluito e freddo. Dal liquido etereo invece per concentrazione si ebbe un residuo solido (rostanza B).

Sostanza A. — Odorava di indolo e per liberarlo da questo prodotto venne anzitutto lavato con piccole porzioni bollenti di etere di petrolio; poi si cristallizzò da alcool acquoso; si ottenne così a p. di fus. di 157° ed all'analisi corrisponde per il solfossido d' indolile, identico a quello ottenuto da Madelung e Tencer:

trov. %: N 9,76; S 11,63.

per $C_{16}H_{12}OSN_2$ calc. : 9,99; 11,44.

Il diindilsolfossido resiste all'azione degli idrati alcalini e per riduzione con acido acetico e zinco si trasforma nel tioetere indossilico: si scioglie il prodotto a caldo con poco acido acetico, si lascia raffreddare, vi si aggiunge polvere di zinco e si lascia in digestjone per circa mezz'ora. Si ottiene un prodotto bianco che purificato dal benzolo fonde a 232° p. di fus. che corrisponde a quello del solfuro corripondente.

Sostanza B. — Siccome odorava d'indolo ancora più della precedente sostanza, si distillò a vapor d'acqua. Eliminato l' indolo rimase

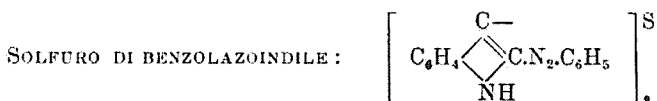
un prodotto solido che venne purificato dal benzolo bollente; si ebbe bianco, aghiforme a p. di fus. 232°, ed è il solfuro d'indolile:

trov. %: N 10,47.

per $C_{16}H_{12}N_2S$ calc. : 10,60.

identico al prodotto che si ottiene per azione dello zolfo sul magnesilindolo che pure preparammo.

L'anidride solforosa subisce quindi una parziale e completa riduzione da parte del magnesilindolo ed il meccanismo di reazione rimane analogo a quello notato altre volte, da uno di noi (8) con gli ordinari magnesiaci.

SOLFURO DI BENZOLAZOINDILE : $\left[C_6H_4 \langle \begin{matrix} C- \\ \diamond \\ NH \end{matrix} \rangle C.N_2.C_6H_5 \right]_2 S$

Aggiungendo a 0° una soluzione di cloruro di fenildiazonio ad una soluzione idroalcoolica di solfuro di indolile, nel rapporto di due molecole del primo per una del secondo, si separa un abbondante precipitato rosso-bruno. Cristallizzato dall'alcool diluito si presenta in aghi brillanti, color rosso-bruno e fonde a 158°. Trattato in piccola quantità con acido solforico concentrato, vi si scioglie con intensa colorazione rossa, che vira al giallo per diluizione. Non dà colorazione alcuna nè con acido nitrico nè con acido cloridrico. Con gli idrati alcalini si scioglie in parte all'ebollizione, impartendo al liquido colorazione gialla.

Una determinazione di azoto diede i seguenti risultati:

trov. %: N 17,50.

per $C_{28}H_{20}SN_6$ (bis-azo) calc. : 17.79.

per $C_{40}H_{28}SN_{10}$ (tetra-azo) calc. : 20,58.

Ripetendo la copulazione con 4 molecole di cloruro di fenildiazonio ed una molecola di solfuro di indolile, si ottiene ancora il bis-azo derivato.

Il solfuro d'indolile dà infine, come si è già ricordato, un derivato argentico.

III.

SOLFURO DI α-METILINDILE (form. III).

E' il prodotto che più stabilmente si forma nell'azione dell'anidride solforosa sul magnesilmetilchetolo.

(8) *B. Oddo*, Questa Gazzetta, 41, I, 11 (1911).

Operando come nel caso precedente, e partendo da gr. 13 di α.metilindolo, gr. 2,4 di magnesio e gr. 12 di bromuro di etile, si ebbe un magma giallo-arancio che venne trattato con ghiaccio. Dopo le solite estrazioni con etere si ebbe una piccola porzione rimasta indisciolta ed un residuo solido dalla parte eterea, che costituisce il prodotto principale delta reazione. Cristallizzato dal benzolo in presenza di carbone animale, si ebbe cristallino, bianco-grigio a p. di fus. 225-26° e corrisponde al solfuro di α.metilindolile:

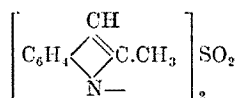
trov. %: S 10,89 ; N 9,68.

per $C_{18}H_{16}SN_2$ calc. : 10,97 ; 9,59.

Il solfuro dell'α.metilindolo si scioglie poco in benzolo e così pure in alcool; è solubilissimo in etere acetico ed in acetone; poco in cloroformio, insolubile in benzina ed etere di petrolio.

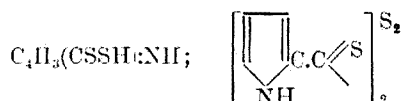
Trattato con acqua di bromo, questo viene fissato rapidamente dando un liquido verde smeraldo. In soluzione alcoolica fornisce un precipitato se trattato con soluzione pure alcoolica di cloruro mercurico. Dà anche, come si è già detto, un derivato argentico, e non si riesce a copularlo con cloruro di fenildiazonio.

La porzione rimasta indisciolta dopo il trattamento con ghiaccio ed etere del prodotto di reazione venne trattata con alcool e si versò la soluzione ottenuta in acqua: si ebbe un abbondante precipitato spugnoso che fondeva a 200°. Si fecero parecchi tentativi per purificare questo prodotto, ma esso non tardò ad alterarsi profondamente. Si fecero anche altre preparazioni cambiando di poco le condizioni di esperienza, ma allora si ebbe un altro prodotto a p. di fus. 120-122°, che restava indisciolto in acqua ed etere. Tentando di cristallizzarlo dall'alcool si decompose completamente sviluppando anidride solforosa e mettendo in libertà α.metilindolo. Malgrado non si sia riusciti a fare alcuna analisi su tale prodotto, è da ritenersi che si tratti del solfone sostituito all'azoto:

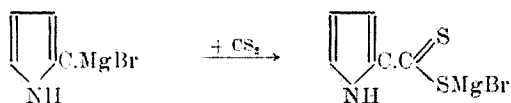
$$\left[C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N- \end{matrix} \right\rangle C.CH_3 \right]_2 SO_2$$

e difatti la sua formazione si ha principalmente quando si fa avvenire l'assorbimento dell'anidride solforosa riscaldando per breve tempo. Aggiungiamo per ultimo che la resa in solfuro è maggiore quando si arresti il passaggio della corrente di anidride solforosa appena il prodotto di reazione tende ad imbrunire. Si evita così la formazione di una resina rosso-bruna che crea anche delle difficoltà nella purificazione del solfuro.

IV.

ACIDO DITIO α.PIRROLCARBONICO E DISOLFURO DI TIOPIRROILE:

$C_4H_3(CSSH):NH$; $\left[C_4H_3(NH)C.C(=S)S- \right]_2$ (S_2)

Sono i prodotti di reazione del magnesilpirrolo col solfuro di carbonio (*).

Preparato il magnesilpirrolo (da gr. 6,7 di pirrolo, gr. 2,4 di Mg, gr. 11 di C_2H_5Br) vi si aggiunse gr. 7,6 di solfuro di carbonio, diluito con circa due volte il proprio volume di etere anidro. La reazione si svolse senza apprezzabile sviluppo di calore, ed il liquido da grigio assunse una colorazione verde-olivastra. Si agitò per bene per qualche tempo, poi si lasciò in riposo per circa 12 ore. Dopo questo tempo si notarono tutto intorno al fondo del pallone dei cristalli ben formati, apparentemente ottaedrici e colorati leggermente in giallo. Operando in fretta, ad evitare l'umidità, si prelevarono alcuni di questi cristalli e si misero subito in essicatore nel vuoto per sottoporli ad analisi; ciò però non fu possibile, in quanto che i cristalli stessi sfiorirono con la massima facilità. Essi tuttavia contenevano, oltre a sostanza organica, bromo, magnesio e zolfo, per cui non è improbabile che risultassero costituiti dal prodotto di addizione che deve formarsi tra solfuro di carbonio e magnesilpirrolo:

$$C_4H_3(NH)C.MgBr \xrightarrow{+CS_2} C_4H_3(NH)C.C(=S)SMgBr$$

cioè al sale bromomagnesiaco dell'acido α.ditiopirrolcarbonico, acido che siamo riusciti ad isolare e ad analizzare sotto forma di sali, operando nel seguente modo:

a) *ditiopirrolcarbonato di piombo* $[C_4H_3(CSS-):NH]_2Pb$. — Il ri-

(*) Le esperienze relative al solfuro di carbonio ebbero, in alcune parti, la collaborazione del Dott. D. Curti, già Assistente presso questo Istituto.

manente prodotto di reazione si è fatto bollire a bagno-maria per una ora, ciò che riuscì a provocare la dissoluzione dei cristalli di cui sopra. Dopo questo tempo di riscaldamento, si lasciò raffreddare e si trattò prima con ghiaccio e poi con acido solforico diluito a freddo, indi si estrasse con etere. Tutta la parte eterea, che presentava reazione nettamente acida, venne concentrata a blando calore e poi addizionata di soda caustica al 5 %. Si ebbe così il sale sodico dell'acido ditiopirrolico, che trattato con acetato neutro di piombo diede un precipitato colorato in rosso mattone. Raccolto questo su filtro, lavato ripetutamente prima con piccole porzioni di idrato sodico diluito e poi con acqua, per ultimo asciugato nel vuoto su acido solforico, risultò essere il sale di piombo dell'acido predetto:

trov. % : Pb 42 25.

per $C_{10}H_8N_2S_4Pb$ calc. : 41,98.

Si è pure tentata la preparazione del sale di zinco e di quello di argento, ma con acetato di zinco il ditiopirrolcarbonato sodico non precipita, ed il sale di argento che invece si forma è alterabilissimo; anche nel vuoto su acido solforico ed al riparo della luce si trasforma in una massa catramosa, bruna;

b) *acido α.ditiopirrolcarbonico.* — Per avere l'acido libero, si acidificò, operando in presenza di ghiaccio, la soluzione del sale sodico con acido solforico diluito: precipitò un prodotto oleoso, colorato in un bel rosso bruno che non si riuscì a far cristallizzare. L'acido ditiopirrolcarbonico ha proprietà acide non indifferenti: sposta infatti l'anidride carbonica e l'acido acetico dai rispettivi sali;

c) *sale di ammonio e di solfuro di tiopirroile.* — In altre preparazioni, volendo isolare il sale ammonio, si è pure ottenuto il disolfuro. Appena trattato il prodotto della reazione con ghiaccio, si acidificò con acido solforico diluito e freddo e si estrasse con etere, curando di evitare, nelle diverse operazioni, l'azione dell'ossigeno atmosferico, mediante l'uso di anidride carbonica. L'estratto etereo venne successivamente esaurito con soluzione acquosa di NH_3 e la soluzione concentrata nel vuoto su acido solforico ed anidride fosforica. Dopo vari giorni, ad evaporazione non ancora completa del liquido, si ottenne un prodotto polverulento, poco solubile in alcool etilico, più facilmente in benzolo, solubilissimo in acetone, cloroformio ed etere acetico. Purificato da benzolo si ha in minutissimi cristalli colorati in grigio e fondono a 133°. All'analisi corrispondono per il disolfuro di tiopirroile:

trov. % : S 44,96.

per $C_{10}H_8S_4N_2$ calc. : 45,11.

Trattato in soluzione alcoolica con poche gocce di nitrato di argento ed una goccia di ammoniaca, dà un precipitato rosso-sangue, solubile stentatamente in eccesso di ammoniaca. Aggiungendo alla sua soluzione pure alcoolica un po' di cloruro di fenildiazonio si ha un abbondante precipitato color nocciola-scuro.

Si scioglie in acido solforico concentrato con intensa colorazione giallo; in acido nitrico concentrato con colorazione bruna.

Compiutasi l'evaporazione della soluzione ammoniacale, rimase un prodotto cristallino, abbondante, colorato in bruno con riflessi viola, solubile quasi completamente anche in acqua fredda ed era il sale di ammonio;

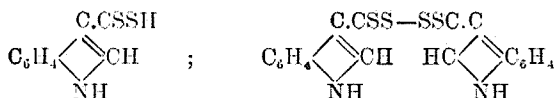
d) *sale di mercurio* $[C_4H_3(CSS-):NH]_2Hg$. — A conferma del sale di ammonio, si sciolse il prodotto in acqua e si trattò, dopo filtrazione con leggero eccesso di cloruro mercurico: si ottenne subito un precipitato colorato in giallo verdastro, che raccolto su filtro venne prima lavato con soluzione calda di NH_4Cl e poi con acqua distillata. Asciugato nel vuoto su acido solforico, all'analisi diede:

trov. %: Hg 41,09.
per $C_{10}H_8N_2S_4Hg$ calc. : 41,32.

Un'altra porzione della stessa soluzione trattata poi con acetato di piombo ci diede lo stesso sale di Pb, di cui è detto precedentemente.

V.

Acido ditio-β-indolcarbonico e disolfuro di tioindoile β.β:

$$C_6H_4\langle C(CSSH)=CH,\ NH\rangle \quad ; \quad C_6H_4\langle C(CSS-SSC.C)=CH,\ NH\rangle \quad HC\langle C=C_6H_4,\ NH\rangle$$

Si è operato col magnesilindolo in modo analogo che col magnesilpirrolo. Terminata l'aggiunta del solfuro di carbonio si riscaldò per circa due ore, poi si fece il solito trattamento con ghiaccio, si acidificò con acido salforico diluito, si estrasse con etere e si preparò il sale di sodio. Da questo per nuova acidificazione con acido solforico diluito si ebbe la precipitazione di un prodotto oleoso, che non si riuscì a cristallizzare e si trasformò nel disolfuro.

In altra preparazione, dopo il trattamento con ghiaccio, si fece passare una corrente di anidride carbonica fino a dissoluzione completa

del sale basico di magnesio che si era formato, poi, mantenendo sempre la corrente di anidride carbonica, si rese il liquido acido per acido solforico e si estrasse con etere. L'estratto etereo venne allora aggiunto di ammoniaca; si formò subito un abbondante precipitato cristallino, colorato in giallo aranciato ed era il sale di ammonio. Le acque ammoniacali filtrate e separate dall'etere, messe ad evaporare nel vuoto, su acido solforico, diedero dopo alcuni giorni altro sale di ammonio e dopo altri giorni ancora un prodotto cristallino, colorato in giallo, che non contiene più ammoniaca, Purificato da acetone e da alcool metilico si ha in cristalli colorati in giallo-arancio, fondenti a 155°. All'analisi come al peso molecolare, determinato ebullioscopicamente, usando come solvente l'acetone, risulta essere il disolfuro corrispondente all'acido ditio-β.indolcarbonico, o disolfuro di tioindoile.

trov. %: S 33,51.
per $C_{18}H_{12}N_2S_4$ calc. : 33,37.

	C	I	M
1)	1,339	0°,052	422,01
2)	2,235	0°,102	360,68

Media delle due determinazioni: M = 391,34; calc. M = 384,38.

In acido acetico è poco solubile e non si scioglie quasi affatto in benzina ed etere di petrolio.

Sciolto in acido solforico concentrato il disolfuro impartisce alla soluzione colorazione rosso-bruna oscura. Diluendo con acqua si ha un precipitato rosso mattone.

Ditioindolcarbonato di piombo $[C_8H_5(CSS—):NH]_2Pb$. — L'abbiamo ottenuto per decomposizione del sale di ammonio con acetato di piombo: cristalli rosso-arancio.

trov. %: Pb 34,60.
per $C_{18}H_{12}S_4N_2Pb$ calc. : 34,79.

Disolfuro di α-benzolazo-β-tioindoile (form. VI).

Operando, coma nel caso del solfuro di indolile, versando cioè a 0° una soluzione di cloruro di fenildiazonio (2 mol.) su una soluzione idroalcoolica di disolfuro di tioindoile (1 mol.) si ottiene un precipitato

rosso-bruno, solubile nei comuni solventi organici, solubilissimo in acetone. Purificato da alcool acquoso si ha cristallino e fonde a 107°.

All'analisi diede:

	trov. °/₀	: N	14,41
per $C_{30}H_{20}N_6S_4$ (bis-azo)	calc.	:	14,18
» $C_{42}H_{28}N_{10}S_4$ (tetra-azo)	»	:	17,50

Ripetendo la preparazione con 4 mol. di cloruro di fenildiazonio, ed una mol. di solfuro, si ottiene il bis-azoderivato.

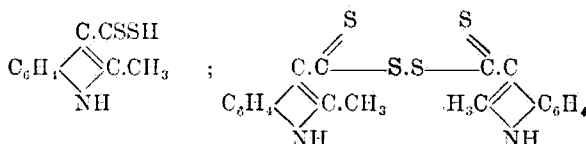
Esso si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione rosso-aranciata, Negli idrati alcalini a caldo si scioglie stentatamente, fornendo intensa colorazione gialla.

Gr. 0,5 di disolfuro vennero fusi con gr. 5 di idrato potassico in polvere. Ripreso il residuo con acqua ed acidificata la soluzione limpida con acido solforico diluito, si formò un intorbidamento biancastro che venne estratto con etere. L'estratto etereo, sbattuto prima con carbone animale, diede per evaporazione un residuo solido, fondente a 218°, punto di fusione che corrisponde a quello dell'acido β-indolcarbonico.

Il disolfuro infine fornisce, come si è ricordato, un derivato argentico quando si aggiunga alla sua soluzione alcoolica poche gocce di soluzione di nitrato di argento ed una goccia di ammoniaca. E' colorato in rosso-violaceo ed è solubile in eccesso di ammoniaca.

VI.

Acido ditio.α-metil-β-indolcarbonico e disolfuro di tiometilchetoile β.β:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C.CSSH \\ \| \\ C.CH_3 \\ NH \end{matrix}\right. \quad ; \quad \begin{matrix} S & & S \\ \| & & \| \\ C.C\text{———}S.S\text{———}C.C \\ C_6H_4\langle C.CH_3 & & H_3C\rangle C_6H_4 \\ NH & & NH \end{matrix}$$

Facendo uso del magnesilmetilchetolo si fecero due preparazioni come per il magnesilindolo, allo scopo di potere isolare anzitutto l'acido libero. Anche l'acido ditio-α.metil-β.indolcarbonico si presenta però oleoso e non si riesce a cristallizzarlo, trasformandosi nel disolfuro. Questo poi venne ottenuto nel modo migliore trattando con ammoniaca l'estratto etereo del prodotto di reazione. Precipita anzitutto il sale d'ammonio

in bellissimi cristalli giallo-aranciati, successivamente, concentrando le acque madri ammoniacali, si ha il disolfurò, che purificato dall'acetone si presenta in cristalli molto belli, colorati in arancio, fondenti a 183°.

trov. °/₀ : S 30,82

per $C_{20}H_{16}N_2S_4$ calc. : 31,04

La determinazione del peso molecolare (ebullioscopicamente, solvente l'acetone) diede:

	C	I	M
1)	0,870	0°,034	422,20
2)	1,478	0°,057	427,84

Media: 425,32 ; calc. M = 412,41.

In acido acetico è poco solubile a freddo; così pure in alcool metilico ed etilico; insolubile in etere e benzina di petrolio.

Si è già ricordato che il disolfuro di tiometilchetoile, non viene copulato dal cloruro di fenildiazonio. Per fusione con potassa dà l'acido α.metil-β.indolcarbonico, a p. di fus. 174°; con nitrato di argento ed ammoniaca fornisce il derivato argentico agl' idrogeni immidici, colorato in rosso-arancio, solubile in eccesso di ammoniaca.

Sale di piombo. — Questo sale, come quello di mercurio, venne ottenuto facendo uso del sale di ammonio. Per aggiunta di soluzione di acetato di piombo si ha un precipitato cristallino giallo-aranciato che lavato ed asciugato, all'analisi diede i seguenti risultati:

trov. °/₀ : Pb 33,63

per $C_{20}H_{16}N_2S_4Pb$ calc. : 33,44

Sale di mercurio. — E' colorato in rosso mattone. All'analisi diede:

trov. °/₀ : Hg 32,94

per $C_{20}H_{16}N_2S_4Hg$ calc. : 32,67

Pavia. — Istituto chimico-farmaceutico della R. Università. Maggio 1926.

DENINA E. — Sulla forza elettromotrice di contatto tra due soluzioni qualsiansi. - NOTA I. Un metodo più semplice di calcolo delle espressioni di Planck e di Johnson per soluzioni a cationi e ad anioni equivalenti. Alcune considerazioni e formule per i casi più complessi.

Ogni qualvolta sugli joni di un sistema agiscono forze differenti, si ha scompensazione di cariche, si produce un campo elettrico, nasce una forza elettromotrice [1].

Così al contatto tra due soluzioni qualsiasi si esercitano sugli joni forze di natura osmotica, le quali sono causa di un moto di diffusione: d'altra parte il mezzo reagisce al moto degli joni, opponendo una resistenza diversa secondo la loro natura. Si genera quindi fra le due soluzioni una differenza di potenziale, che vogliamo calcolare.

Indichiamo: con "h" le mobilità, "v" le valenze, "c" le concentrazioni degli joni, "u" le loro velocità di diffusione, dove gli indici "a" e "c" distinguono rispettivamente anioni e cationi. F sia la carica di un jone monovalente, "R" la costante dei gaz perfetti, "T" la temperatura assoluta, "V" il potenziale elettrico, "E" la forza elettromotrice di contatto tra le due soluzioni "A" e "B". Assumendo come asse delle "x" la direzione perpendicolare al piano di contatto ed applicando le formule note dalla teoria cinetica di Nernst, si giunge [2] al sistema di equazioni differenziali — tante quante sono le specie diverse di joni — che scrivo qui genericamente [3]:

$$u_c = - h_c (RT \frac{1}{c_c} \frac{dc_c}{dx} + Fv_c \frac{dV}{dx}) \tag{1}$$

$$u_a = - h_a (RT \frac{1}{c_a} \frac{dc_a}{dx} - Fv_a \frac{dV}{dx})$$

(1) *E. Denina*, Introduzione ad una teoria generale delle forze elettromotrici. Questa Gazzetta, 54, 762 (1924). (2) Scrivendo che la velocità risulta proporzionale alla risultante delle forze agenti. Cfr. ad es., *Nernst:* Theoretische Chemie, (Stuttgart, 1921) 426. (3) Le derivate di c e di V che vi figurano sono derivate « parziali », perchè la concentrazione ed il campo elettrico sono funzioni anche del tempo. La configurazione di contatto varia infatti continuamente per effetto della diffusione: quindi la forza elettromotrice varia pure d' istante in istante.

Planck [1] è riuscito per il primo a integrarle, ponendo la condizione [5] di regime: $\frac{dc}{dt} = O$ (t essendo il tempo). Questa condizione è irrealizzabile [6]: tuttavia si approssima sufficientemente al vero, quando il contatto tra le due soluzioni sia tale [7] da rendere la diffusione molto lenta e quindi la configurazione del sistema quasi immutata nel tempo.

Planck però si restrinse al caso in cui tutti gli joni fossero equivalenti, i sali disciolti ritenendosi completamente dissociati. Successivamente Johnson [8] estese in modo laborioso il calcolo a soluzioni contenenti joni di valenze diverse, purchè soltanto gli joni di ugual segno fossero equivalenti.

Noi esporremo in questa nota un procedimento che conduce alle stesse formule di Planck e di Johnson, in modo più facile e meno artificioso.

I.

Moltiplicando ciascun membro delle equazioni (1) per c, derivando rispetto ad x, e sommando tra loro le equazioni relative ad joni di ugual segno, dopo averle divise per h, ricordando che per ipotesi le

(1) *Planck*: W. A., 39 (1889); W. A., **40** (1890). Cfr. *Van Laar*: Lehrbuch der theoretischen elektrochemie (Leipzig, 1907) Cap. VI. (5) Le equazioni differenziali poste non bastano a determinare il potenziale se non si dànno le relazioni che legano le singole concentrazioni all'ascissa. Come abbiamo detto tali relazioni variano in generale col tempo (cfr. nota 3) e possono venir espresse mediante le equazioni, note dalla teoria della diffusione:

$$\frac{dc}{dt} = - \frac{d(uc)}{dx}$$

Se fosse possibile integrare il sistema costituito da queste ultime equazioni e dalle (1) si potrebbe conoscere come varia la forza elettromotrice in funzione del tempo.

Planck invece considera arbitrariamente le concentrazioni indipendenti dal tempo. Così facendo esse risultano determinate in funzione della sola x, il problema di molto semplificato, l'integrazione possibile, almeno in certe condizioni (di valenze degli ioni). Osservo come in tali condizioni le derivate che figurano nel calcolo sono « totali » e la forza elettromotrice indipendente dal tempo. (6) Cfr. *Gouy*: Journ. Chim. Phis., **14**, 185 (1916). (7) Come, ad es., nel caso in cui le soluzioni A e B si trovino in vasi assai grandi, riuniti da un tubo sottile e lungo (cfr. nota 15), il contatto essendo stabilito da tempo sufficientemente lungo. Le concentrazioni estreme si possono allora ritenere costanti nel tempo e la distribuzione nel tubo quasi invariabile. (8) *Johnson*: Drud. Ann., **14** (1904).

valenze degli anioni come quelle dei cationi sono tutte uguali tra di loro ([9]):

$$(2)\qquad -RT\frac{d^2\Sigma c_c}{dx^2} - Fv_c\frac{dV}{dx}\frac{d\Sigma c_c}{dx} - Fv_c\Sigma c_c\frac{d^2V}{dx^2} = 0$$

$$-RT\frac{d^2\Sigma c_a}{dx^2} + Fv_a\frac{dV}{dx}\frac{d\Sigma c_a}{dx} + Fv_a\Sigma c_a\frac{d^2V}{dx^2} = 0$$

Per la condizione di neutralità elettrica:

$$\Sigma\, v_c\, c_c = \Sigma\, v_a\, c_a$$

(e si possono perciò indicare con un unico simbolo: $^1/_2$ C). In conseguenza sommando membro a membro le (2) e dividendo per RT, si ottiene:

$$\frac{d^2(\Sigma\, c_c + \Sigma\, c_a)}{dx^2} = 0$$

Osservando che Σc_c e Σc_a sono tra loro in rapporto costante (inverso delle valenze corrispondenti v_c e v_a) si ricava che:

$$(3)\qquad \frac{d^2\Sigma\, c_c}{dx^2} = \frac{d^2\Sigma\, c_a}{dx^2} = 0$$

Integrando, ovviamente, tra i limiti O e δ, dove l'origine delle ascisse viene posto all'inizio dello strato di contatto — che supponiamo in A — e δ indica lo spessore di quest'ultimo ([10]), si vede che Σc_c, $\Sigma\, c_a$ e quindi una qualsivoglia loro combinazione lineare sono funzioni lineari di x. Per conseguenza:

$$(4)\qquad C = \Sigma\, v_c\, c_c + \Sigma\, v_a\, c_a = C_A + \frac{C_B - C_A}{\delta}\, x$$

([9]) Ricordo che uc è indipendente da x e quindi la sua derivata nulla, avendo posto la condizione di regime. E' questo anzi il modo col quale si introduce nel calcolo tale condizione, essendo

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{duc}{dx}$$

([10]) Cioè δ rappresenta la minima distanza da uno strato di concentrazione C_A allo strato di concentrazione C_B, C_A e C_B essendo le concentrazioni equivalenti complessive: $\Sigma\,(v_c\, c_c + v_a\, c_a)$ nelle soluzioni A e B rispettivamente.

Le (2) sottratte l'una dall'altra, divise per F e combinate colle (3) danno:

$$\frac{dC}{dx}\frac{dV}{dx} + C\frac{d^2V}{dx^2} = O$$

la quale, integrata per separazione di variabili, porta immediatamente alla:

$$\log\frac{dV}{dx} = \log V_o + \log\frac{1}{C}$$

essendo $\log V_o$ la costante di integrazione.

Elevando ad esponenti di "e" ambo i membri dell'equazione si ha:

$$\frac{dV}{dx} = \frac{V_o}{C} \tag{5}$$

Ricordando che C è funzione lineare di x ed integrando di nuovo fra i limiti O e δ:

$$E = V_B - V_A = V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}\log\frac{C_B}{C_A} \tag{6}$$

Occorre ora determinare la costante di integrazione: V_0.

Sostituisco nelle (1) l'espressione di $\frac{dV}{dx}$ data dalla (5), moltiplicando ciascun membro dell'equazione per c.

Scrivendo al solito genericamente:

$$u_c c_c = -RT\frac{d\, h_c c_c}{dx} - Fv_c\frac{V_o}{C}h_c c_c \tag{7}$$

$$u_a c_a = -RT\frac{d\, h_a c_a}{dx} + Fv_a\frac{V_o}{C}h_a c_a$$

$u_c c_c v_c$ e $u_a c_a v_a$ rappresentano in equivalenti le portate dei singoli joni dell'uno e dell'altro segno rispettivamente, che passano attraverso ciascuna sezione retta unitaria dello strato di contatto, in causa del moto di diffusione. Le indicheremo perciò genericamente col simbolo P_c e P_a.

Le (7) ci permettono pertanto di calcolare le funzioni $h_c c_c$ e $h_a c_a$. Ponendo infatti $h_c c_c = y_c$ e $h_a c_a = y_a$;

$$-\frac{Fv_c}{RT} V_o \frac{1}{C} = \varphi_c(x); \quad \frac{Fv_a}{RT} V_o \frac{1}{C} = \varphi_a(x);$$

$$-\frac{u_c\, c_c}{RT} = -\frac{P_c}{v_c\, RT} = A_c; \quad -\frac{u_a\, c_a}{RT} = -\frac{P_a}{v_a\, RT} = A_a;$$

osservando che le A risultano costanti [9] e le $\varphi(x)$ funzioni della sola x, esse assumono la forma canonica, che scrivo qui genericamente:

$$y' = \varphi(x) y + A \tag{8}$$

il cui integrale generale si ritrova facilmente col metodo della variazione delle costanti arbitrarie ed è d'altronde riportato in tutti i trattati di calcolo [11]. Esso vale:

$$y = e^{\int \varphi(x) dx} \left\{ \int A\, e^{-\int \varphi(x) dx} dx + K \right\}$$

dove K è la costante di integrazione.

Nel nostro caso, effettuando gli integrali, si ha:

$$\int \varphi(x) dx = \int \mp \frac{Fv}{RT} V_o \frac{1}{C_A + \frac{C_B - C_A}{\delta} x} = \mp \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A} \log. C$$

$$\int e^{-\int \varphi(x) dx} = \int e^{\pm \frac{Fv}{RT} V_o \frac{C_B - C_A}{\delta} \log C} dx = \int C^{\pm \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}} dx$$

$$= \frac{1}{1 \pm \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}} \cdot \frac{\delta}{C_B - C_A} \cdot C^{1 \pm \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}}$$

[11] Cfr. ad es., *Fubini*, Analisi matematica (S.T.E.N., 1913) 442.

Quindi, eseguendo i prodotti indicati:

$$(10)\qquad hc = KC^{\mp \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}} - \frac{P}{RT} \frac{\delta}{C_B - C_A} \frac{C}{1 \mp \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}}$$

dove il segno superiore vale per i cationi, l'inferiore per gli anioni.

La costante di integrazione si determina subito ricordando che per $x=0$ il valore di hc è noto, essendo nota la composizione della soluzione A.

$$(11)\qquad K = (hc)_A\, C_A^{\pm \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}} + \frac{P}{RTv} \frac{\delta}{C_B - C_A} \frac{C_A^{1 \mp \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}}}{1 \mp \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}}$$

Sostituendo in (10) e ponendovi $x=\delta$, indicando al solito $C(\delta)$ con C_B:

$$(12)\qquad (hc)_B = \left(\frac{C_B}{C_A}\right)^{\mp \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}} (hc)_A + \frac{P}{RTv} \frac{\delta}{C_B - C_A} \frac{C_A \left(\frac{C_A}{C_B}\right)^{\pm \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}} - C_B}{1 \pm \frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}}$$

Poniamo ora:

$$(13)\qquad \left(\frac{C_B}{C_A}\right)^{+ \frac{F}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A}} = \xi$$

di modo che:

$$\frac{Fv}{RT} V_o \frac{\delta}{C_B - C_A} = \frac{\log \xi^v}{\log \frac{C_B}{C_A}}$$

Sommiamo quindi membro a membro tutte le equazioni (12) che si riferiscono a joni di ugual segno. Ricordiamo che $\sum P_c = \sum P_a$, dovendo le portate totali in cariche elettriche dei due segni essere identiche per la condizione di neutralità elettrica. Ponendo tali portate uguali a Q:

$$(14) \qquad (\sum h_c c_c)_B = (\sum h_c c_c)_A \left(\frac{1}{\xi}\right)^{v_c} + \frac{Q}{RTv_c} \frac{\delta}{C_B - C_A} \frac{C_A \left(\frac{1}{\xi}\right)^{v_c} - C_B}{1 + \frac{\log \xi^{v_c}}{\log \frac{C_B}{C_A}}}$$

$$(\sum h_a c_a)_B = (\sum h_a c_a)_A \, \xi^{v_a} + \frac{Q}{RTv_a} \frac{\delta}{C_B - C_A} \frac{C_A \xi^{v_a} - C_B}{1 - \frac{\log \xi^{v_a}}{\log \frac{C_B}{C_A}}}$$

Moltiplicando la prima per ξ^{v_c} e dividendo le due membro a membro:

$$(15) \qquad \frac{v_c}{v_a} \frac{\sum(h_c c_c)_B \, \xi^{v_c} - \sum(h_c c_c)_A}{\sum(h_a c_a)_B - \sum(h_a c_a)_A \, \xi^{v_a}} = \frac{C_A - C_B \xi^{v_c}}{C_A \xi^{v_a} - C_B} \frac{\log \frac{C_B}{C_A} - \log \xi^{v_a}}{\log \xi^{v_c} + \log \frac{C_B}{C_A}}$$

Possiamo ora porre la (5) sotto la forma:

$$(16) \qquad E = \frac{RT}{F} \log. \xi$$

la ξ essendo determinata dall'equazione (15).

Abbiamo così ottenuti in modo relativamente semplice e rapido gli stessi risultati cui era giunto laboriosamente il Johnson, salvo ovvie differenze di forma ([12]).

([12]) Naturalmente essi comprendono come caso particolare anche i risultati del Planck. Nel caso in cui si abbiano di mira soltanto questi ultimi il procedimento svolto subisce alcune semplificazioni di poco conto.

II.

Osserviamo come nel calcolo precedente si ottenga altresì, per via, l'espressione delle portate singole e della portata totale. Infatti le (12) risolte rispetto a P, dopo aver eseguito la sostituzione indicata in (13), danno genericamente:

$$(17) \quad \begin{cases} u_c\, c_c\, v_c = P_c = RT\, \dfrac{C_B - C_A}{\delta}\, v_c\, \dfrac{1 + \dfrac{\log \xi^{v_c}}{\log \dfrac{C_B}{C_A}}}{C_B\, \xi^{v_c} - C_A} \left[(h_c\, c_c)_B\, \xi^{v_c} - (h_c\, c_c)_A \right] \\[2ex] u_a\, c_a\, v_a = P_a = RT\, \dfrac{C_B - C_A}{\delta}\, v_a\, \dfrac{1 - \dfrac{\log \xi^{v_a}}{\log \dfrac{C_B}{C_A}}}{C_A\, \xi^{v_a} - C_B} \left[(h_a\, c_a)_B - (h_a\, c_a)_A\, \xi^{v_a} \right] \end{cases}$$

dove la ξ è sempre determinata dalla (15).

Se distinguiamo con apici diversi i vari cationi ed anioni, si possono scrivere le relazioni (4):

$$(18) \quad \begin{aligned} u_c'\, c_c' : u_c''\, c_c'' : u_c'''\, c''' \ldots &= h_c'\left[(c_c')_A - (c_c')_B\, \xi^{v_c}\right] : h_c'' \left[(c_c'')_A - (c_c'')_B\, \xi^{v_c}\right] \ldots \\ u_a'\, c_a' : u_a''\, c_a'' : u_a'''\, c_a''' \ldots &= h_a'\left[(c_a')_A\, \xi^{v_a} - (c_a)_B\right] : h_a'' \left[(c_a'')_A\, \xi^{v_a} - (c''_a)_B\right] \ldots \end{aligned}$$

In casi particolari la ξ^{v_c} può assumere valori tali per cui alcune delle espressioni $(c_c)_A - (c_c)_B\, \xi^{v_a}$ o delle $(c_a)_A\, \xi^{v_a} - (c_a)_B$ risultino di segno opposto a $(c)_A - (c)_B$: allora gli joni corrispondenti si muovono in senso inverso al gradiente della pressione osmotica, sotto l'azione del campo elettrico dovuto al complesso di tutti gli joni presenti. Il fenomeno venne riscontrato sperimentalmente ed è conosciuto col nome di « diffusione retrograda » (13).

La portata totale risulta pure immediatamente dalle (14), sotto una delle due forme equivalenti (14):

(13) *Behn*, W. A., 62, 54 (1897); J. Phis. (3) VI, 706; *Rose*, C. R. 1904, ecc.

(14) Le due forme sono certamente equivalenti, perchè l'equazione che ci determina ξ è stata ottenuta precisamente valendosi della condizione di eguaglianza tra le due portate di cariche elettriche positive e negative.

$$Q = RT \frac{C_B - C_A}{\delta} \sum h_c v_c [(c_c)_A - (c_c)_B \xi^{v_c}] \frac{1 + \frac{\log \xi^{v_c}}{\log \frac{C_B}{C_A}}}{C_B \xi^{v_c} - C_A} \tag{19}$$

$$Q = RT \frac{C_B - C_A}{\delta} \sum h_a v_a [(c_a)_A \xi^{v_a} - (c_a)_B] \frac{1 - \frac{\log \xi^{v_a}}{\log \frac{C_B}{C_A}}}{C_B - C_A \xi^{v_a}}$$

Si vede dalle formule che le portate sono inversamente proporzionali allo spessore dello strato di contatto ([15]).

III.

Il metodo di integrazione testè svolto ha carattere generale e potrebbe venir esteso ad altri casi più complessi, qualora fosse possibile determinare la natura della funzione: $\sum v_c^2 c_c + \sum v_a^2 c_a$. Questa determinazione presenta però difficoltà gravissime.

Qualunque siano gli joni, si può infatti moltiplicare le (1) per "cv", derivare rispetto ad "x", dividere per h, sommare membro a membro le equazioni relative ad joni di ugual segno:

$$-RT \frac{d^2 \sum v_c c_c}{dx^2} - F \sum v_c^2 c_c \frac{d^2 V}{dx^2} - F \sum v_c^2 \frac{dc_c}{dx} \frac{dV}{dx} = 0 \tag{20}$$

$$-RT \frac{d^2 \sum v_a c_a}{dx^2} + F \sum v_a^2 c_a \frac{d^2 V}{dx^2} + F \sum v_a^2 \frac{dc_a}{dx} \frac{dV}{dx} = 0$$

le quali sottratte membro a membro, integrate immediatamente per separazioni di variabili, danno:

$$\frac{dV}{dx} = \frac{V_o}{\sum v_c^2 c_c + \sum v_a^2 c_a} \tag{21}$$

Sostituendo questa espressione del campo elettrico nelle (1), sarebbe possibile applicare lo stesso procedimento di integrazione dianzi

([15]) Perciò conviene riunire le soluzioni con un tubo lungo e sottile (cfr. nota 7) onde diminuire la diffusione e quindi la variazione delle concentrazioni nel tempo.

svolto, qualora fosse determinata la natura della funzione che compare al denominatore.

Moltiplicando le (1) per "vc", sommando membro a membro quelle relative ad joni di egual segno, si ha:

$$(22) \quad \sum u_c v_c c_c = \sum P_c = -RT\sum h_c v_c \frac{dc_c}{dx} - F\sum v_c^2 c_c h_c \frac{dV}{dx}$$

$$\sum u_a v_a c_a = \sum P_a = -RT\sum h_a v_a \frac{dc_a}{dx} + F\sum v_a^2 c_a h_a \frac{dV}{dx}$$

Ricordando ora che le portate complessive in cariche elettriche positive e negative debbono essere uguali: $\sum P_c = \sum P_a$, eguagliando i secondi membri, risolvendo rispetto a $\frac{dV}{dx}$:

$$(23) \quad \frac{dV}{dx} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum h_c v_c \frac{dc_c}{dx} - \sum h_a v_a \frac{dc_a}{dx}}{\sum h_c v_c^2 c_c + \sum h_a v_a^2 c_a}$$

Eguagliando ora le espressioni trovate per il campo elettrico (21) e (22) si deduce che:

$$(24) \quad \sum h_c v_c \frac{dc_c}{dx} - \sum h_a v_a \frac{dc_a}{dx} = V_1 \frac{\sum h_c v_c^2 c_c + \sum h_a v_a^2 c_a}{\sum v_c^2 c_c + \sum v_c^2 c_a}$$

dove V_1 è una nuova costante.

Questa equazione, assieme alla condizione di neutralità elettrica:

$$(25) \quad \sum v_c c_c = \sum v_a c_a$$

e alla

$$(26) \quad \sum c_c + \sum c_a = (\sum c)_0 + (\sum c)_1 x$$

— che abbiamo già ricavato [16] dalle (2), indipendentemente da ogni restrizione sul valore delle valenze — costituiscono un sistema di equazioni nelle funzioni incognite c_c e c_a.

[16] La (26) è infatti equivalente alla: $d^2\sum c_c + d^2\sum c_a = 0$ [ricavata dalle (2)], dalla quale si ottiene immediatamente per doppia integrazione. Le costanti di integrazione $(\sum c)_0$ e $(\sum c)_1$ si calcolano facilmente ponendo $x = 0$ e $x = \delta$: esse valgono rispettivamente $(\sum c)_A$ e

$$\frac{(\sum c)_B - (\sum c)_A}{\delta}.$$

Esse sono pertanto insufficienti a determinare la natura di queste ultime, salvo nel caso speciale in cui il loro numero si riduca a tre, avendosi soltanto tre joni in presenza. Siano ad es. un solo anione e due cationi. Distingueremo questi ultimi con uno e due apici rispettivamente.

Combinando fra di loro le equazioni (25) e (26), si può esprimere c' e c'' in funzione della sola c_a:

$$(27) \qquad c' = \frac{v_a + v''}{v' - v''} c_a - (\Sigma c)_0 \frac{v''}{v' - v''} - (\Sigma c)_1 \frac{v''}{v' - v''} x$$

$$(28) \qquad c'' = \frac{v_a + v'}{v'' - v'} c_a - (\Sigma c)_0 \frac{v'}{v'' - v'} - (\Sigma c)_1 \frac{v'}{v'' - v'} x$$

Sostituendo nella (24) si ha un equazione differenziale in c_a, la quale è integrabile soltanto se la variabile "x" scompare dal secondo membro. Per ciò occorre che $(\Sigma c)_1 = 0$: in altre parole che $c' + c'' + c_a = \Sigma c$ sia costante, cioè che le soluzioni siano « ugualmente concentrate in joni ».

In questo caso, così particolare, la c_a risulta determinata da un'equazione trascendente assai complessa [17].

Le funzioni che esprimono le concentrazioni sono quindi enormemente complicate, ciò che toglie speranza di poter integrare le equazioni (1) nel caso generale, nella condizione di regime delle portate.

IV.

Nel caso particolarissimo anzidetto di tre joni in concentrazione complessiva costante, si può ottenere l'espressione della forza elettromotrice, sostituendo i valori di c', c'' dati dalle (27), (28) in (23).

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{RT}{F} \frac{[(h' - h_a) v' v_a - (h'' - h_a) v'' v_a + (h' - h'') v' v''] \frac{dc_a}{dx}}{[(h'v' + h_a v_a) v' v_a - (h'' v'' + h_a v_a) v'' v_a + (h'v' - h''v'') v' v''] c_a - (h'v' - h''v'') v' v'' \Sigma c}$$

E integrando dall'una all'altra soluzione:

[17] In tali condizioni la (24) si integra immediatamente per separazione di variabili, risultando un'espressione della forma $x = Ac_a + B \log(Dc_a + E) + F$, dove A, B, D, E, F sono costanti.

$$(29)\quad E = V_B - V_A = -\frac{RT}{F}\frac{h'v'(v_a+v'')-h''v''(v_a+v')-h_a v_a(v'-v'')}{h'v'^2(v_a+v'')-h''v''^2(v_a+v')+h_a v_a^2(v'-v'')}\times$$

$$\times\log\frac{[h'v'^2(v_a+v'')-h''v''^2(v_a+v')+h_a v_a^2(v'-v'')](c_a)_B-(h'v'-h''v'')v'v''\sum c}{[h'v'^2(v_a+v'')-h''v''^2(v_a+v')+h_a v_a^2(v'-v'')](c_a)_A-(h'v'-h''v'')v'v''\sum c}$$

formula alquanto più generale di quella data dal Guyot, il quale ha studiato il caso in cui ciascuna soluzione contiene soltanto uno dei cationi [18].

In queste ultime condizioni, in virtù della (25):

$$\sum c = \frac{v'+v^a}{v'}(c_a)_A = \frac{v''+v_a}{v''}(c_a)_B$$

quindi:

$$\frac{(c_a)_A}{(c_a)_B} = \frac{v'}{v''}\,\frac{v''+v_a}{v'+v_a}$$

Sostituendo nella (29), con ovvie trasformazioni algebriche:

$$(30)\quad E = \frac{RT}{F}\,\frac{(h'-h_a)v'v_a-(h''-h_a)v''v_a+(h'-h'')v'v''}{(h'v'+h_a v_a)v'v_a-(h''v''+h_a v_a)v''v_a+(h'v'-h''v'')v'v''}$$

$$\log\frac{(h'v'+h_a v_a)v'(v''+v_a)}{(h''v''+h_a v_a)v''(v'+v_a)}$$

la quale non è che la formula data dal Guyot.

Nel caso della formula (29), il valore della f.e.m. dipende esclusivamente dal rapporto delle concentrazioni dei due cationi nelle soluzioni a contatto. Indicando infatti con r_A e r_B il valore del rapporto $\frac{c'}{c''}$ rispettivamente nella soluzione A e B; le (25) e (26) danno immediatamente:

$$\sum c = \frac{v'r+v''+v_a+v_a r}{v'r+v''}\,c_a$$

e quindi:

$$\frac{(c_a)_A}{(c_a)_B} = \frac{v'r_A+v''}{v'r_B+v''}\,\frac{v'r_B+v''+v_a+v_a r_B}{v'r_A+v''+v_a+v_a r_A}$$

[18] *Guyot:* Journ. Chim. Phys., **6** (1908).

Sostituendo nella (29) si ottiene la formula definitiva:

$$(31)\quad E = V_B - V_A = \frac{RT}{F} \frac{h'v'(v_a+v'') - h''v''(v_a+v') + h_a v_a(v''-v')}{h'v'^2(v_a+v'') - h''v''^2(v_a+v') + h_a v_a^2(v'-v'')} \times$$

$$\times \log \frac{(h'v'+h_a v_a)v' r_A + (h''v''+h_a v_a)v''}{(h'v'+h_a v_a)v' r_B + (h''v''+h_a v_a)v''} \cdot \frac{v' r_B + v'' + v_a + v_a r_B}{v' r_A + v'' + v_a + v_a r_A}$$

Per $r_B = r_A$ la E si annulla ed infatti le due soluzioni sono allora identiche tra loro.

Quando r_A tende a ∞ e r_B a zero la E tende al valore espresso dalla (30), poichè al limite le due soluzioni contengono ciascuna uno solo dei cationi.

Riassunto. — In conclusione abbiamo indicato un nuovo metodo di integrazione delle equazioni differenziali di Nernst e Planck per lo studio del contatto fra due soluzioni qualsiasi ad anioni e cationi equivalenti, ponendo la condizione di regime. Abbiamo così ritrovate per nuova via le formule di Planck e di Johnson.

Abbiamo quindi considerate le gravi difficoltà analitiche che si oppongono al calcolo nel caso più generale di joni comunque valenti; abbiamo ricavato una nuova formula per il caso di tre joni qualsivogliano con la restrizione che la concentrazione complessiva in joni sia la stessa per le due soluzioni. Quest'ultima comprende in particolare la formula del Guyot.

Torino. — Laboratorio di Elettrochimica della R. Scuola di Ingegneria. Febbraio 1926.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ROSSI G. e OSTI V. — Joni stabilizzatori e loro adsorbimento.

In una nota precedente uno di noi ([1]) ha esposto i risultati di alcune esperienze tendenti a dimostrare come l'adsorbimento di un elettrolita coagulatore, da parte di un colloide, sia dipendente dalla concentrazione degli elettroliti stabilizzatori del colloide stesso e come esso sia precisamente una funzione negativa di questa concentrazione. Dai risultati sperimentali ha pure dedotto che, a parità di concentrazione del colloide e degli elettroliti stabilizzatori, l'adsorbimento aumenta col crescere della concentrazione del l'elettrolita coagulatore fino ad un certo limite dopo di che, nelle condizioni in cui aveva operato, si mantiene costante.

In altra nota uno di noi ([2]) ha cercato di spiegare in che cosa consista lo stato colloidale. Esso sarebbe dovuto al fatto che la sostanza divisa con mezzi elettrici, chimici, meccanico-chimici ecc. rimarrebbe in sospensione in un dato mezzo funzionante da solvente e si diffonderebbe, sia pure in modo assai lento, a cagione degli urti che le particelle diverse ricevono dalle molecole del solvente. D'altra parte tali particelle non subirebbero l'energia di superficie tendente a fare unire le diverse particelle, perchè ostacolerebbero questa energia cariche elettriche portate ad esse da joni adsorbiti, oppure, in altri casi, cariche elettriche e molecole di solvente, le quali, occupando solidamente quelle valenze secondarie che servono ad unire le diverse particelle fra di loro, impedirebbero l'unione stessa, già ostacolata dagli joni adsorbiti e quindi il formarsi di aggregati di massa tale da rendere impossibile la diffusione e quindi inevitabile la coagulazione.

Nel primo caso, quando cioè l'energia di superficie tendente a fare assumere ai corpi la minore superficie è vinta solamente o quasi dagli joni adsorbiti e provenienti dagli elettroliti stabilizzatori, avremmo le soluzioni colloidali così dette sospensoidi, nel secondo invece, quando questo adsorbimento viene aiutato da molecole di solvente unite alle particelle disperse, avremmo le soluzioni colloidali così dette emulsoidi.

Nell'uno e nell'altro caso soluzioni colloidali che si distinguerebbero dalle soluzioni vere perchè, in quest'ultime, l'energia di superficie sarebbe vinta esclusivamente dalle molecole di solvente adsorbite e

([1]) *Rossi*, questa Gazzetta, **54**, 65; Koll. Zeit., **34**, 20. ([2]) *Rossi*, questa Gazzetta, **54**, 227.

cioè combinate alle particelle di soluto. Diconsi combinate perchè si ritiene che i composti di adsorbimento siano veri e propri composti a valenze secondarie, di conseguenza l'energia di superficie non sarebbe che la risultante delle forze derivate da queste valenze secondarie, tendenti a fare unire le diverse particelle le une alle altre in modo da rendere il più piccolo possibile il numero delle valenze non saturate.

Secondo quanto ha esposto uno di noi bisogna quindi ammettere che nelle soluzioni colloidali, siano esse sospensoidi od emulsoidi, debbano esistere elettroliti stabilizzatori in concentrazioni varianti a seconda della natura di essi e della sostanza dispersa e della affinità quindi degli uni per l'altra e che inoltre, dalla concentrazione degli elettroliti stabilizzatori deve dipendere la quantità di essi adsorbita dalle particelle della sostanza dispersa e. di conseguenza, il grado di dispersione e la stabilità del sistema.

Come ha già fatto rilevare uno di noi nella nota sopra indicata fino ad oggi non è stata data agli joni stabilizzanti tutta quella importanza che essi meritano e si è poco studiato come possa variare in uno stesso colloide l'adsorbimento di essi, sia coll'aumentare della loro concentrazione. sia col crescere di quella della sostanza dispersa.

Ci è parso quindi interessante studiare il problema da questo punto di vista e ci siamo serviti per tale scopo di un colloide che si prestava assai bene allo scopo dato; colloide che può essere ottenuto puro e che è stabilizzato da un solo elettrolita facilmente dosabile: l'acido acetico.

Tale colloide è l'acetato di tetramercurioacetanilide la cui preparazione fu, a suo tempo, resa nota ([3]).

Sciogliendo tale sostanza in acqua si ottiene una soluzione colloidale stabile, avente i caratteri di un emulsoide perchè possiede una forte vischiosità e schiumeggia abbondantemente se agitata. Tale soluzione è acida per acido acetico, e, se viene dializzata, perde tale acido e finisce per coagulare.

Occorre quindi ammettere che, in questo caso, l'acido acetico funzioni da elettrolita stabilizzatore e, anche se la coagulazione fosse dovuta in parte ad un fenomeno d'idrolisi, il che non è escluso nè provato, l'acido acetico funzionerebbe sempre da stabilizzante perchè senza una data concentrazione di esso non può esistere la soluzione colloidale.

Ciò premesso, abbiamo voluto studiare come variava l'adsorbimento dell'acido acetico quando si aumentava la concentrazione di questo e

([3]) Questa Gazzetta, **44**, 169.

si manteneva costante quella del colloide e come variava lo stesso adsorbimento quando si manteneva costante la concentrazione dell'acido acetico e si variava quella del colloide.

Ecco quanto era lecito supporre:

L'aumento della concentrazione dell'acido acetico doveva portare ad un maggiore adsorbimento di esso e, se non intervenivano altri fenomeni, tale adsorbimento doveva aumentare fino ad un certo limite per poi mantenersi costante: ciò perchè, quando tutte le valenze secondarie erano occupate dagli joni provenienti dall'acido acetico, non si sarebbe più potuto verificare un nuovo adsorbimento.

E' noto però che, quando si aggiunge un acido ad un emulsoide, questo finisce con assumere proprietà sempre più vicine a quelle di un sospensoide ed uno di noi ([1]) ha già spiegato questo fatto ammettendo che, alle molecole di solvente adsorbite, vengano sostituiti joni provenienti dall'acido stesso e più precisamente joni idrogeno, dando quindi alla sostanza dispersa quegli stessi caratteri posseduti dalle particelle delle soluzioni sospensoidi. Viene quindi a cessare quella maggiore stabilità rispetto agli elettroliti coagulatori, che è una delle proprietà distintive fra sospensoidi ed emulsoidi. D'altra parte l'aumento della concentrazione dell'acido acetico produce quello che si verifica sempre in una soluzione colloidale e che cioè quello stesso elettrolita che serve da stabilizzatore finisce, se la sua concentrazione sorpassa un dato limite, ad agire da coagulante. Ciò si verificherà in questo caso a maggiore ragione perchè, coll'aumentare della concentrazione dell'acido acetico, il colloide acquisterà, come ho detto, carattere di sospensoide e sarà quindi più sensibile all'azione degli elettroliti coagulatori. Nel nostro caso l'esperienza insegna che, aumentando la concentrazione dell'acido acetico, non si verifica la formazione di un coagulo visibile come avviene per esempio coll'acetato di pentamercurioacetanilide; non devesi però escludere per questo la coagulazione la quale, anche se non è appariscente, avviene nel senso cioè di riunire le particelle in aggregati.

Questa cosa è stata osservata e sostenuta da altri ricercatori i quali hanno dovuto ammettere che l'aggiunta di un elettrolita in determinate condizioni può alle volte limitarsi a diminuire il grado di dispersione della soluzione colloidale senza per questo trasformare il « solo » in « gelo ». Ma se diminuisce il grado di dispersione dell'acetato di tetramercurioacetanilide, diminuiscono le valenze libere atte all'adsorbimento e, di conseguenza, l'adsorbimento stesso.

([1]) *Rossi*, questa Gazzetta, 54, 227.

Deve quindi avvenire questo: che, mantenendo costante la concentrazione della sostanza dispersa ed aumentando quella dell'acido acetico, l'adsorbimento dovrà dapprima aumentare per raggiungere un massimo e poi diminuire. Il massimo dovrà indicare il momento in cui cominceranno a verificarsi fenomeni, se pure non visibili, di coagulazione, che aumenteranno sempre più coll'aumentare dell'acido acetico.

L'esperienza è concorde con questo supposto.

Nel secondo caso invece, quando si mantiene costante la concentrazione dell'acido acetico e si aumenta quella del colloide si dovrà verificare semplicemente questo e cioè che l'adsorbimento dovrà aumentare col crescere della concentrazione della sostanza dispersa.

Infatti, dato che l'adsorbimento è operato dalle particelle in soluzione colloidale, dato che queste vengono aumentate gradualmente mentre si mantiene costante la concentrazione dell'elettrolita stabilizzatore, l'adsorbimento di quest'ultimo dovrà essere tanto più alto quanto maggiori saranno le particelle nella soluzione colloidale.

Anche in questo caso l'esperienza è concorde con quanto noi abbiamo supposto.

PARTE SPERIMENTALE.

Abbiamo cominciato col preparare una soluzione di acetato di tetramercurioacetanilide contenente in 100 cc. gr. 2,0035 di sostanza.

In tale soluzione si è determinata la quantità di acido acetico contenuta, precipitandone la sostanza sciolta con soluzione di cloruro di sodio e determinando poscia nel filtrato la percentuale di acido acetico, mediante soluzione N/100 di idrato di potassio (indicatore la fenolftaleina).

La percentuale in volume di acido acetico era di gr. 0,01824.

Abbiamo allora preparato queste due soluzioni di acido acetico:

a) soluzione contenente in 100 cc. gr. 0,01824

b) » » » » » » 4,0000

Per poter compiere il primo ciclo di esperienze e vedere come variava l'adsorbimento dell acido acetico quando si manteneva costante la concentrazione del colloide e si aumentava quella di detto acido, abbiamo preparato diverse soluzioni, prendendo per ciascuna di esse un eguale numero di cc. della soluzione colloidale, quantità crescenti di soluzione di acido acetico e portandole tutte ad uno stesso volume mediante acqua distillata.

D'altra parte mediante le due soluzioni di acido acetico *a* e *b* si è preparata una serie di soluzioni corrispondenti alle precedenti, prendendo, anzichè la soluzione colloidale di acetato di tetramercurioacetanilide, stesse quantità di soluzione *a*, aggiungendo lo stesso numero di centimetri cubi della soluzione *b* usati nel caso precedente quando si operava sul colloide e portando alfine allo stesso volume con acqua distillata.

Così abbiamo avuto due serie di soluzioni in modo che a ciascuna della prima serie corrispondeva una della seconda avente la stessa concentrazione di acido acetico, ma che differiva per essere priva di sostanza colloidale.

Abbiamo misurato nelle diverse soluzioni la conducibilità elettrica specifica e dal confronto fra quelle delle soluzioni contenenti il colloide e quelle delle soluzioni prive di acetato di tetramercurioacetanilide abbiamo potuto avere le misure dell'adsorbimento.

Abbiamo operato nello stesso modo per il secondo ciclo di esperienze e cioè preparando, anche in questo caso, mediante la soluzione di acetato di tetramercurioacetanilide e le soluzioni *a* e *b* di acido acetico due serie di soluzioni, contenenti l'una quantità uguali di acido acetico e concentrazioni crescenti di colloide, l'altra priva di sostanza colloidale e le corrispondenti quantità di acido acetico.

Dal confronto fra la conducibilità elettrica specifica delle soluzioni colloidali e quella delle soluzioni prive di colloide si è potuto, anche in questo caso, determinare l'adsorbimento.

I risultati che sono esposti nelle seguenti tavole e diagrammi e che rappresentano parte di una serie di ricerche che si sono e che si stanno eseguendo sull'adsorbimento, portano alle seguenti conclusioni:

a) a parità di concentrazione di acido acetico l'adsorbimento di questo aumenta col crescere della concentrazione del colloide;

b) a parità di concentrazione del colloide l'adsorbimento dell'acido acetico da parte delle particelle disperse cresce coll'aumentare della concentrazione dell'acido, passa per un massimo poi diminuisce.

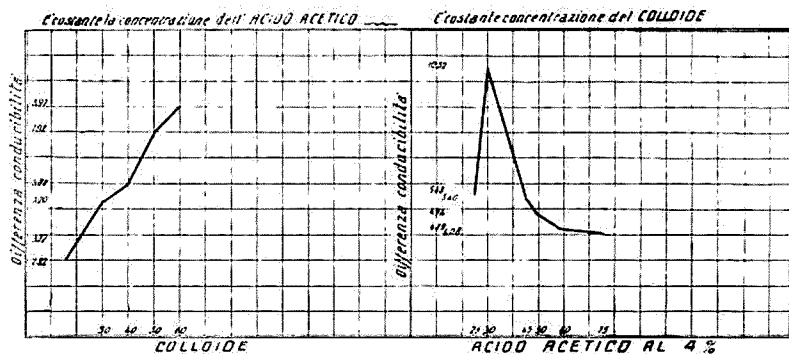
TABELLA 1.

Si mantiene costante la concentrazione del colloide, si aumenta quella dell'acido acetico.

Soluz. colloidale cc.	Soluzione acido acetico al 4 % cc.	Acqua cc.	Conducibilità	Soluzione acido acetico al 0,01824 % cc.	Soluzione acido acetico al 4 % cc.	Acqua cc.	Conducibilità	Differenza conducibilità
25	25	50	$56,72.10^{-5}$	25	25	50	$62,20.10^{-5}$	$5,48.10^{-5}$
25	30	45	$57,95.10^{-5}$	25	30	45	$68,47.10^{-5}$	$10,52.10^{-5}$
25	45	30	$77,21.10^{-5}$	25	45	30	$82.61.10^{-5}$	$5.40,10^{-5}$
25	50	25	$81,60.10^{-5}$	25	50	25	$86,34.10^{-5}$	$4,74,10^{-5}$
25	60	15	$90,17.10^{-5}$	25	60	15	$94,36.10^{-5}$	$4,19.10^{-5}$
25	75	—	$99,80,10^{-5}$	25	75	—	$103.83.10^{-5}$	$4,03.10^{-5}$

TABELLA 2.

Si varia la concentrazione del colloide
si mantiene costante la concentrazione dell'acido acetico.

Soluz. colloidale cc.	Soluzione acido acetico al 4 % cc.	Acqua cc.	Conducibilità	Soluzione acido acetico al 0,01824 % cc.	Soluzione acido acetico al 4 % cc.	Acqua cc.	Conducibilità	Differenza conducibilità
15	40	45	$73,78.10^{-5}$	15	40	45	$76,60.10^{-5}$	$2,82.10^{-5}$
20	40	40	$72,68.10^{-5}$	20	40	40	$76,40.10^{-5}$	$3,72.10^{-5}$
30	40	30	$71,33.10^{-5}$	30	40	30	$76,53.10^{-5}$	$5.20.10^{-5}$
40	40	20	$71,33.10^{-5}$	40	40	20	$77,21.10^{-5}$	$5,88.10^{-5}$
50	40	10	$69,66.10^{-5}$	50	40	10	$77,58.10^{-5}$	$7,92.10^{-5}$
60	40	—	$68,83.10^{-5}$	60	40	—	$77,80.10^{-5}$	$8,97.10^{-5}$

ROSSI G. e BOCCHI C. — Composti organo mercurici colloidali.

In diverse note (1) sono stati descritti composti organo-mercurici derivati dalla acetanilide che godono della proprietà di sciogliersi allo stato colloidale.

In altra nota (2) noi abbiamo descritto il metodo di preparazione e le proprietà degli acetati di tetramercurio ortoacetotoluide e di trimercurioortoacetotoluide i quali pure si sciolgono in acqua allo stato colloidale.

E' parso a noi interessante studiare i composti organomercurici derivati dall'acetonaftalide per studiare le proprietà e per vedere se essi possono sciogliersi in acqua allo stato colloidale.

La letteratura, a quanto ci consta, non parla di derivati organo mercurici della α e β acetonaltalide.

Prussia (3) ha ottenuto una mercurio-α-acetonaftalide che non contiene mercurio aromatico e che, secondo lo stesso autore, sarebbe un derivato che conterrebbe invece mercurio ammonico e cioè mercurio legato all'azoto del gruppo amminico.

Certo è che questo composto anzichè reagire come quelli contenenti il mercurio legato direttamente ad un atomo di carbonio, dell'anello aromatico, reagisce in modo speciale perdendo facilmente mercurio quando venga trattato e con ioduro di potassio e con bromuro di ammonio, formando, nel primo caso, idrato di potassio e, nel secondo, ammoniaca.

Si conoscono invece composti di addizione delle naftilammine ottenuti trattando le stesse, in soluzione alcoolica, con i sali di mercurio (4).

Si conoscono pure l'acetato di 2-4-dimercurio α-naftilammina ottenuto da Brieger e Schulemann (5) trattando una soluzione di α-naftilammina, in miscuglio di alcool e acido acetico, con 2 molecole di acetato di mercurio e l'acetato di 1-mercurio β-naftilammina ottenuto pure trattando una molecola di β-naftilammina, in soluzione acetica, con una di acetato di mercurio.

Queste due ultime sostanze, come altre ottenute facendo reagire acetato di mercurio sopra i sali di sodio degli acidi solfonici delle naftilammine, contengono mercurio aromatico.

(1) Questa Gazzetta, 44, 109; 42, II, 623; 52, I, 189. (2) Questa Gazzetta, 55, I, 93. (3) Questa Gazzetta, 28, II, 122. (4) J. prakt. Chem., 27, 148; Ber., 11, 1743. (5) J. prakt. Chem., 89, 141.

Come abbiamo detto non sono conosciuti derivati mercurio-organici delle acetonaftalidi ed abbiamo in primo luogo dovuto tentare di preparare qualcuno di questi derivati per poi poterne studiare le diverse proprietà e vedere specialmente ciò che a noi più interessava, se persisteva in essi la proprietà, già riscontrata per gli acetati di mercurio acetanilide e ortoacetotoluide, di sciogliersi allo stato colloidale.

In questi ultimi composti si era veduto che la proprietà di dare soluzioni colloidali era dipendente dal peso molecolare della sostanza e quindi dal numero degli atomi di mercurio esistenti nella molecola. Si era constatato che occorrevano, tanto per gli acetati di mercurioacetanilide come per quelli di mercurioortoacetotoluide, almeno 3 atomi di mercurio.

Quindi si comprende che, innanzi tutto, abbiamo tentato di ottenere composti mercuriorganici dell'α-acetilnaftilammina contenente molti atomi di mercurio.

Coi metodi da noi usati non siamo arrivati che a preparare un solo derivato e, precisamente, l'acetato di tetramercurio-α-acetonaftalide.

I tentativi atti ad ottenere composti contenenti un maggiore ed un minore numero di atomi di mercurio legati ai carbonii aromatici dell'α-acetonaftalide non ci hanno dato finora alcun buon risultato.

La soluzione acquosa ottenuta sciogliendo la sostanza purificata spumeggia abbondantemente qualora venga sbattuta, è fortemente vischiosa, non dializza, coagula se dializzata a lungo, è acida per acido acetico, coagula col riscaldamento.

PARTE SPERIMENTALE.

Quattro molecole di acetato di mercurio esente di sali mercurosi vengono mescolate intimamente in mortaio con una molecola di α-acetonaftalide. Il miscuglio viene posto iu un tubo di vetro e riscaldato in bagno ad olio.

Si eleva la temperatura lentamente fino a 100° e si ottiene così la completa fusione del miscuglio. Elevando ancora la temperatura comincia subito, al disopra dei 100°, svolgimento di acido acetico che diviene poi tumultuoso. A poco a poco la temperatura si eleva a 150° e tale temperatura non dev'essere superata. Dopo circa un'ora cessa nella massa la reazione dell' ione mercurico svelabile mediante soluzione di idrato alcalino. Se si evita un eccessivo riscaldamento la massa si mantiene sufficientemente trasparente, colorata in rosso viola.

Cessato il riscaldamento la massa viene sciolta nella minor quantità possibile di acqua. Per ottenere la soluzione completa occorrono diverse ore. La soluzione molto vischiosa spumeggia abbondantemente quando viene sbattuta, coagula per riscaldamento ed il coagulo si ridiscioglie a freddo. Ha odore di acido acetico. Non precipita nè per diluizione con acqua. nè per addizione di ammoniaca; nè per aggiunta di alcool. La soluzione acquosa, trattata con acetone, separa quasi completamente la sostanza sciolta.

Si è usato questo mezzo per precipitare il composto mercuriato. Infatti la soluzione acquosa, ottenuta sciogliendo il prodotto di reazione nella minor quantità possibile di acqua, venne trattata con eccesso di acetone. Si separò una sostanza colorata in viola che venne disciolta ancora in acqua, decolorata con carbone animale, riprecipitata con acetone. La sostanza separata per filtrazione, lavata con acetone diluito, seccata nel vuoto su acido solforico, si decomponeva senza fondere a 220°.

Trattata con idrato di potassio non ingialliva e quindi non formava ossido di mercurio.

Sottoposta all'analisi dette i seguenti risultati:

trov. %: Hg 66,17 65,54 66,27; C 19,18 19,08; H 1,79 1,80.

$$\text{per } C_{10}H_3\begin{cases}\!\!\diagup\!\!\!\!\diagup\!\!\!\!\diagup Hg(COOCH_3)_4 \\ \diagdown NHCOCH_3\end{cases} = C_{20}Hg_4H_{19}NO_9 \text{ calc. \%: Hg } 65,73;\ C\ 19,72;\ H\ 1,56.$$

Trattasi quindi con ogni probabilità dell'acetato di tetramercurio-α-acetonaftalide.

Abbiamo veduto che la soluzione del composto da noi preparato, coagula per riscaldamento.

Tale coagulazione dipende dalla quantità di acido acetico presente nella soluzione poichè, come abbiamo constatato, aggiungendo alle soluzioni stesse una forte percentuale di acido acetico, anche se le sottoponiamo poi all'ebollizione prolungata, nessun coagulo appare.

Constatato ciò, abbiamo voluto studiare un po' più intimamente il fenomeno e, a tale scopo, abbiamo addizionato una soluzione dell'acetato di tetramercurio-α-acetonaftalide con quantità crescenti di acido acetico in modo da poter determinare quale fosse la concentrazione limite di quest'ultima al disopra della quale non fosse più possibile la coagulazione del colloide mediante riscaldamento.

Innanzi tutto si è preparato una soluzione di acetato di tetramercurioacetonaftalide che conteneva, secondo le determinazioni eseguite, gr. 16,99 di sostanza mercuriata in 100 cc. di soluzione. La stessa conteneva gr. 2,40 di acido acetico in 100 cc.

D'altra parte si è preparato una soluzione di acido acetico contenente in 100 cc. gr. 39,9.

Ad una quantità fissa di soluzione colloidale furono aggiunte quantità crescenti della soluzione predetta di acido acetico e le diverse prove furono poste in tubi d'assaggio che vennero immersi in bagno maria bollente. Dopo circa 5 minuti si osservarono i tubi predetti per vedere se si era formato coagulo. Il risultato trovasi nella tabella seguente:

Soluz. colloidale predetta. cc.	Soluz. acido acetico predetta. cc.	Annotazioni
0,5	0,5	**Coagula**
0,5	1,0	**Si ha un intorbidamento**
0,5	1,5	**Non coagula**
0,5	2	» »

Trovato il limite in modo grossolano, si ripeterono le stesse prove per potere delimitare con maggiore precisione la concentrazione d'acido acetico necessaria per non fare coagulare il colloide mediante il riscaldamento.

I risultati sono nella tabella seguente:

Soluz. colloidale predetta. cc.	Soluz. acido acetico predetta. cc.	Annotazioni
0,5	0,5	Coagula
0,5	0,6	»
0,5	0,7	»
0,5	0,8	»
0,5	0,9	Coagula ma meno visibilmente
0,5	1,0	Pochissimo
0,5	1,1	Intorbidamento appena apprezzabile
0,5	1,2	Non coagula

La quantità della nota soluzione di acido acetico minima che deve essere aggiunta per impedire completamente la coagulazione di cm. 0,5 della predetta soluzione colloidale è dunque di cm^3 1,2.

CONCLUSIONI.

Da quanto abbiamo esposto risulta dunque:

a) che è possibile ottenere un composto organo mercuriato della α-acetonaftalide e precisamente l'acetato di tetramercurio α-acetonaftalide;

b) che tale composto si scioglie in acqua allo stato colloidale;

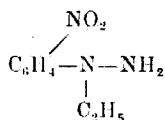
c) che la soluzione acquosa coagula per riscaldamento e che tale fenomeno avviene solo se la quantità di acido acetico presente non supera un determinato limite;

d) che non è escluso, come già avemmo occasione di dire in un'altra nota, possano intervenire nella coagulazione per elevamento di temperatura fenomeni di idrolisi.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1926.

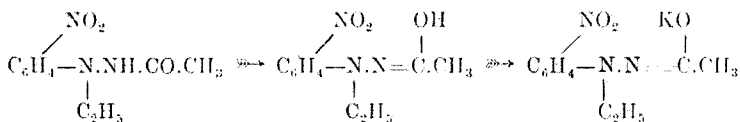
BARATTINI G. — Sulla N.etil-p-nitrofenilidrazina.

Per azione del ioduro di etile sul sale potassico del p-nitrofenilidrazone dell'aldeide benzoica si ottiene, come ha dimostrato R. Ciusa, l'N.etil p-nitrofenilidrazone dell'aldeide benzoica. Per idrolisi di questo idrazone, detto autore ottenne l'N.etil-p nitrofenilidrazina:

$$\begin{array}{l} \quad NO_2 \\ \ \ / \\ C_6H_4-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{N}}-NH_2 \end{array}$$

che si presenta sotto forma di una sostanza gialla, cristallina, fondente a 74° e della quale fu preparato il prodotto di condensazione colla p-nitrobenzaldeide (1).

Per consiglio del Prof. Ciusa ho ripreso la studio di questa base e ne ho preparato alcuni derivati.

Coll'anidride acetica si ottiene colla massima facilità il corrispondente derivato monoacetilico che si scioglie in alcali con colorazione rossa, evidentemente per la formazione di un sale complesso interno:

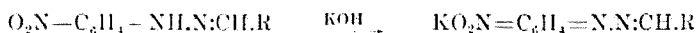
$$\begin{array}{l} \quad NO_2 \\ \ \ / \\ C_6H_4-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{N}}.NH.CO.CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} \quad NO_2 \qquad\quad OH \\ \ \ / \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{N}}.N=C.CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} \quad NO_2 \qquad\quad KO \\ \ \ / \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{N}}.N=C.CH_3 \end{array}$$

(1) Questa Gazzetta, 54.

Analogamente si comporta il derivato monobenzoilico che si ottiene per azione del cloruro di benzoile sulla idrazina sospesa in potassa al 10 %. Ho pure preparato di tale base il picrato, il cloridrato e diversi altri derivati con aldeidi e chetoni.

Per ottenere questi ultimi si scioglie l'idrazina in alcool e acido acetico e alla soluzione filtrata si aggiunge la soluzione acquosa o alcoolica del composto carbonilico. La reazione avviene rapidamente.

La formazione dell'idrazone della formaldeide si può osservare anche in una soluzione all'1/5000 dell'aldeide.

Questi idrazoni a contatto di potassa alcoolica non si colorano: ciò sta in accordo col fatto che la colorazione, che si aveva nelle stesse condizioni di esperienza coi p-nitrofenilidrazoni, è dovuta alla formazione di un sale complesso chinon nitronico:

$$O_2N-C_6H_4-NH.N:CH.R \xrightarrow{KOH} KO_2N=C_6H_4=N.N:CH.R$$

colla migrazione dell'idrogeno secondario idrazinico al gruppo nitrico: migrazione che nel caso della N.etil-p nitrofenilidrazina non può avvenire.

Bisogna osservare a questo proposito che gli N.etil p-nitrofenilidrazoni della vanillina e dell'aldeide salicilica, data la loro natura fenolica, forniscono a contatto della potassa alcoolica, dei sali benzoidi colorati in rosso.

Ho anche voluto saggiare il contegno di alcuni di questi derivati di fronte all'acido solforico concentrato. Come ha dimostrato per il primo R. Ciusa, gli idrazoni presentano in modo assai marcato il fenomeno dell'alocromia ([2]).

Tale contegno, come pure quello di fronte alla potassa, è mostrato dalla seguente tabella:

([2]) Recentemente *F. O. Chattaway* e collaboratori [J. of the Chem. Soc. 127 (1851)] si sono occupati dei colori prodotti per azione dell'acido solforico conc. su alcuni idrazoni · si tratta come si vede di sali alocromici già messi in evidenza da *Ciusa* (questa Gazzetta, **41**, I, 52, 1). Nello stesso lavoro mostrano anche che alcuni idrazoni di aldeidi nitrate si colorano a contatto della potassa alcoolica: tale fatto era stato osservato e descritto dallo stesso *Ciusa* (Rend. accad. Lincei, **28**, II, pag. 1, Questa Gazzetta, **50**, I, 194 Rend. accad. Lincei, **29**, II, 149.

Derivato	Colore	Con H_2SO_4 colorazione	Con KOH alcoolica colorazione
Piperonalio-N-etil-p-nitrofenilidrazone	rosso arancio	rosso arancio	nessuna
Anisaldeide id.	giallo	rosso arancio	id.
Formaldeide id.	giallo	gialla	id.
p-nitrobenzaldeide id.	arancio	rosso arancio	id.
p-dimetilaminobenzaldeide id.	rosso	giallo arancio	id.
Benzoil-N-etil-nitrofenilidrazina . .	giallo	giallo arancio	rossa
Acetil id. id.	giallo	gialla	rossa

PARTE SPERIMENTALE.

Monobenzoilderivato dell'N.etil-p-nitrofenilidrazina. — Si sospende l'idrazina in potassa al 10 %, e si aggiunge poco alla volta e sempre agitando energicamente, il cloruro di benzoile, fino a che tutta la base è passata in soluzione. Ad operazione terminata il liquido deve essere decisamente alcalino, il che si vede dalla colorazione rossa. Si filtra, e attraverso il liquido filtrato, si fa passare una corrente di anidride carbonica. Precipita così il derivato monobenzoilico sotto forma di una sostanza giallo-chiara. Cristallizza dall'alcool acquoso in cristallini gialli fondenti a 147°, insolubili in acqua, molto solubili in alcool. Questo derivato benzoiiico si scioglie negli alcali con colorazione rossa (formazione di sale complesso).

trov. %: N 15,02.

per $NO_2.C_6H_4N(C_2H_5).NH.CO.C_6H_5$ calc. : 14,73.

Monoacetilderivato dell'N.etil-p-nitrofenilidrazina. — In palloncino aperto si scalda a bagnomaria per circa un'ora, l'idrazina (1 gr.) con un eccesso di acido acetico glaciale (2 gr. circa); si ottiene una soluzione rosso bruna che col raffreddamento si rapprende in una poltiglia giallastra. Questa, lavata prima con acqna fredda, viene sciolta in pochissimo alcool a caldo. Per raffreddamento e per aggiunta di poca acqua, cristallizza il monoacetil derivato sotto forma di cristallini gialli fondenti a 144°, solubili in alcool, insolubili in acqua.

trov. %: N 19,12.

per $NO_2.C_6H_4N(C_2H_5).NH.CO.CH_3$ calc. : 18,83.

Cloridrato dell'N.etil-p-nitrofenilidrazina. — Si scioglie l'idrazina in acido cloridrico concentrato a caldo. Col raffreddamento precipita una polvere cristallina gialla, fondente a 212°, insolubile in acqua acidulata con acido cloridrico.

Tale cloridrato si scioglie in acqua bollente e riprecipita per aggiunta di acido cloridrico.

trov. %: N 19,58.

per $NO_2.C_6H_4N(C_2H_5)NH_2.HCl$ calc. : 19,31.

Picrato dell'N.etil p-nitrofenilidrazina. — Soluzioni alcooliche concentrate di quantità equimolecolari dei componenti, vengono mescolate a caldo; per raffreddamento e diluizione con acqua precipita il picrato, sotto forma di piccoli cristalli giallo scuri solubili nei diversi solventi e fondenti a 125°.

trov. %: N 20,63.

per $C_8H_{11}O_2N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$ calc. : 20,48.

Aldeidi della serie grassa

1. *N.etil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide formica.* — Scagliette gialle fondenti a 100°, insolubili in acqua.

trov. %: N 22,09.

per $C_9H_{11}O_2N_3$ calc. : 21,76.

2. *N.etil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide acetica.* — Aghetti finissimi giallo chiaro, fondenti a 94°, insolubili in acqua.

trov. %: N 20,67.

per $C_{10}H_{13}O_2N_3$ calc. : 20,28.

Aldeidi della serie aromatica

1. *N.etil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide o-nitrobenzoica.* — Aghetti arancio, fondenti a 157°, insolubili in alcool.

trov. %: N 18,29.

per $C_{15}H_{14}O_4N_4$ calc. : 17,83.

2. *N.etil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide m-nitrobenzoica.* — Piccoli cristalli giallo chiaro, fondenti a 262°, insolubili in alcool.

trov. %: N 18,12.

per $C_{15}H_{14}O_4N_4$ calc. : 17,83.

3. *N.etil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide p-nitrobenzoica* (3). — Scagliette arancio chiaro, fondenti a 268°, insolubili in alcool.

trov. %: N 18,29.

per $C_{15}H_{14}O_4N_4$ calc. : 17,83.

(3) Già preparato da *Ciusa*.

4. *N.etil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide p-dimetilamino-benzoica.* — Cristalli rosso vivo, fondenti a 187°, poco solubili in alcool.

trov. %: N 18,25.

per $C_{17}H_{20}O_2N_4$ calc. : 17,94.

5. *N.etil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.* — Aghetti finissimi giallo chiaro, fondenti a 160°, insolubili in alcool freddo.

troo. %: N 14,67.

per $C_{17}H_{17}O_2N_3$ calc. : 14,23.

6 *N.etil-p-nitrofenilidrazone dell' aldeide salicilica.* — Scagliette splendenti giallo chiaro, fondenti a 175°, insolubili in alcool.

trov. %: N 14,43.

per $C_{15}H_{15}O_3N_3$ calc. : 14,73.

7. *N.etil-p-nitrofenilidrazone dell'aldeide anisica.* — Cristalli giallo caldo, fondenti a 162°, insolubili in acqua.

trov. %: N 14,35.

per $C_{16}H_{17}O_3N_3$ calc. : 14,04.

8. *N.etil-p-nitrofenilidrazone dell' aldeide vanillica.* — Scagliette splendenti giallo arancio, fondenti a 153°, insolubili in acqua.

trov. %: N 13,40.

per $C_{16}H_{17}O_4N_3$ calc. : 13,33.

9. *N.etil-p-nitrofenilidrazone del piperonalio.* — Cristallini rosso chiaro, fondenti a 152°, insolubili in acqua.

trov. %: N 13,79.

per $C_{16}H_{15}O_4N_3$ calc. : 13,41.

Aldeidi eterocicliche

1. *N.etil-p-nitrofenilidrazone del furfurolo.* — Aghetti finissimi arancio, fondenti a 150°, poco solubili in alcool freddo.

trov. %: N 16,60.

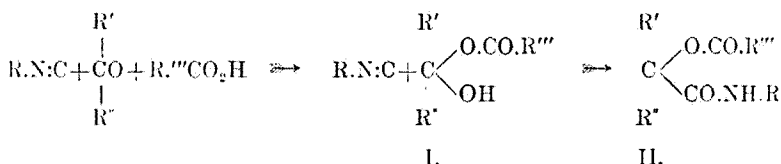
per $C_{13}H_{13}O_3N_3$ calc. : 16,25.

Bari. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

PASSERINI Mario. — **Sopra gli isonitrili. - XV. Reazioni con gli isonitrili alifatici.**

Gli isonitrili aromatici, come descrissi in altre note ([1]), reagiscono con le aldeidi o con i chetoni in presenza di acidi organici, secondo il seguente schema.

$$R.N{:}C + \underset{R''}{\overset{R'}{CO}} + R'''CO_2H \rightarrow R.N{:}C + \underset{R''}{\overset{R'}{C}}\begin{matrix} O.CO.R''' \\ OH \end{matrix} \rightarrow \underset{R''}{\overset{R'}{C}}\begin{matrix} O.CO.R''' \\ CO.NH.R \end{matrix}$$

I. II.

Dimostrai infatti che nella prima fase della reazione si forma un prodotto labile di addizione (form. I), fra l'aldeide o il chetone e l'acido organico e che questo composto reagisce poi con l'isonitrile aromatico originando il composto II, che è una arilamide di un α-ossiacido acilato.

I composti intermedi (I) della reazione non poterono mai essere isolati, però la loro esistenza venne dimostrata impiegando metodi chimico-fisici ([2]).

La formula da me assegnata a tali prodotti, come già altra volta feci rilevare, presenta una certa analogia con le formule dei composti di addizione che le aldeidi e i chetoni dànno con vari reattivi quali il bisolfito di potassio e l'acido cianidrico.

Anche gli idrati delle aldeidi alogenate (III) hanno struttura analoga a quella I supposta per i prodotti intermedi della reazione suddetta ed inoltre presentano anche analogia di comportamento inquantochè reagiscono con gli isonitrili aromatici ([3]) in modo del tutto simile a quei prodotti di addizione fra aldeidi e acidi organici.

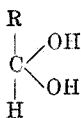
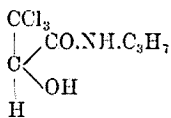
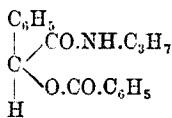
Come esempio, ricordo che da cloralio idrato e fenilisonitrile ottenni la triclorolattanilide (IV).

Colla presente nota estendo agli isonitrili della serie grassa le reazioni sopra descritte che avevo trovato per gli isonitrili della serie aromatica.

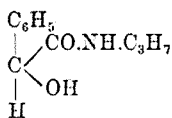
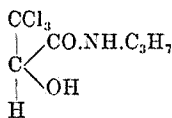
([1]) Questa Gazzetta, 51, II, 126 181 e 53. I, 410. ([2]) Questa Gazzetta, 54, II, 672 e 55, 726. ([3]) Questa Gazzetta, 52, I, 432.

Mi sono limitato a soli due esempi a causa della veneficità degli isonitrili di questa serie.

Da propilisonitrile, aldeide benzoica e acido benzoico ho ottenuto un composto cui ho assegnato la formula di benzoil-mandelil-propilamide (V).

$$\underset{\text{III.}}{\begin{array}{l} R \\ | \;\diagup OH \\ C \\ | \;\diagdown OH \\ H \end{array}} \qquad \underset{\text{IV.}}{\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \;\diagup CO.NH.C_3H_7 \\ C \\ | \;\diagdown OH \\ H \end{array}} \qquad \underset{\text{V.}}{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \;\diagup CO.NH.C_3H_7 \\ C \\ | \;\diagdown O.CO.C_6H_5 \\ H \end{array}}$$

Per l' identificazione questa sostanza è stata prima scissa idroliticamente in acido benzoico ed in un altro composto che è risultato essere mandelil-propilamide (VI).

Per idrolisi più energica quest'ultima sostanza è stata decomposta in acido mandelico e propilamina. Anche con idrato di cloralio ho fatto reagire il propilisonitrile. Da questa reazione ho ottenuto un prodotto che deve essere considerato come tricloro-lattil-propilamide (VII).

$$\underset{\text{VI.}}{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \;\diagup CO.NH.C_3H_7 \\ C \\ | \;\diagdown OH \\ H \end{array}} \qquad \underset{\text{VII.}}{\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \;\diagup CO.NH.C_3H_7 \\ C \\ | \;\diagdown OH \\ H \end{array}}$$

Difatti questa sostanza per idrolisi con acido cloridrico viene scissa in acido tricloro α-lattico e propilamina. Ho voluto provare se anche l'acido fulminico, che per la sua struttura può essere considerato un composto isonitrilico HO.N:C reagiva con aldeidi in presenza di acidi organici; ma, dalle ricerche eseguite con aldeide benzoica e acido benzoico in soluzione eterea a freddo, non ho ottenuto alcun risultato.

PARTE SPERIMENTALE.

Reazione fra propilisonitrile aldeide benzoica ed acido benzoico.

Benzoil-mandelil-propilamide (form. V). — A grammi 3 di propilisonitrile vennero aggiunti gr. 5,3 di aldeide benzoica, gr. 5,5 d'acido benzoico e tanto etere solforico da tenere tutto disciolto a freddo. Dalla

soluzione lasciata in riposo dopo 3-4 giorni cominciarono a separarsi lunghi cristalli aghiformi incolori. Raccolti dopo 10 giorni pesavano gr. 8 circa. Vennero lavati con etere e cristallizzati da benzolo poi da etere. La sostanza così ottenuta è perfettamente incolora, è assai solubile in alcool e in benzolo ed ha p. f. 117-119°.

Ben disseccata su acido solforico, fu analizzata:

trov. °/₀: C 72,68; H 6,53; N 4,92.

per $C_{18}H_{19}O_3N$ calc. : 72,72; 6,39; 4,71.

Idrolisi della sostanza p. f. 117-119°. — Gr. 2 di sostanza vennero disciolti in poco alcool e bolliti 5 minuti con gr. 0,6 di idrato potassico.

Cacciato l'alcool ed aggiunta acqua si ottenne una soluzione limpida incolora che venne sbattuta più volte con etere solforico in separatore.

Il liquido acquoso per aggiunta di acido solforico diluito dava precipitato bianco di acido benzoico.

La soluzione eterea evaporata a secchezza, lasciava un residuo cristallino incoloro che, purificato da acqua, si presentava in scagliette lucenti p. f. 64-65°.

Disseccato nel vuoto su acido solforico fu analizzato:

trov. °/₀: C 68,21; H 7,97; N 7,42.

per $C_{11}H_{15}O_2N$ calc. : 68,40; 7,77; 7,25.

I risultati analitici ben si accordano per la formula VI, cioè di mandelil propil amide e la scissione idrolitica conferma tale formula. Infatti la sostanza bollita per alcune ore con forte eccesso di soluzione di idrato potassico al 25 °/₀ indi distillata in corrente di vapore diede un distillato alcalino che, trattato con acido picrico lasciò separare un precipitato giallo cristallino p. f. 135° (picrato di propilamina).

Il liquido residuo della distillazione, acidificato con acido solforico diluito diede precipitato bianco cristallino di acido mandelico.

Reazione fra propilisonitrile e cloralio idrato.

Tricloro-lattil propil-amide (form. VII). — A gr. 2,5 di propilisonitrile disciolti in 40 cc. di etere solforico vennero aggiunti gr. 6 d'idrato di cloralio. La soluzione conservata per alcuni giorni in luogo fresco si colorò gradatamente in rosso. Dopo una settimana venne tolto il turacciolo al recipiente in modo che l'etere evaporasse a temperatura ordinaria.

Rimase così un denso sciroppo colorato in rosso che, dopo alcune settimane, si rapprese in una massa cristallina. La sostanza cristallina,

spremuta su filtro e lavata con poco etere era formata da aghi incolori assai sviluppati. Venne cristallizzata da etere solforico e poi da ligroina. Aveva p. f. 116-118° con decomposizione e sviluppo gassoso.

Fu disseccata nel vuoto su acido solforico

trov. %: C 30,44; H 4,42; N 6,00.

per $C_6H_{10}O_2NCl_3$ calc. : 30,77; 4,27; 5,84.

Gr. 2 di tale composto vennero scaldati a 100° per 60 ore con 30 cc. di acido cloridrico concentrato. Evaporata buona parte dell'acido a b. m. si ottenne un residuo che fu estratto con etere solforico per tre volte.

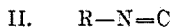
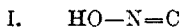
Evaporato l'etere restò una sostanza cristallina p. f. 125°, di reazione acida, riconosciuta per acido tricloro-α-lattico. Il residuo rimasto addietro dalla estrazione con etere conteneva cloridrato di propilamina.

I sopra descritti esempi valgano ad estendere anche agli isonitrili della serie alifatica le reazioni con aldeidi in presenza di acidi organici e con gli idrati di aldeidi alogenate che già avevo descritte per gli isonitrili aromatici.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università. Giugno 1926.

PASSERINI Mario e GRULIS Bruno. — Reazioni con l'acido fulminico. - I. Nitrili dei naftoli e dell'α-metilindolo.

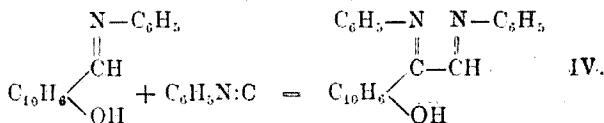
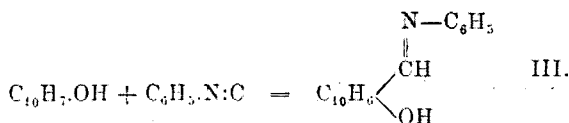
L'analogia di struttura esistente fra la formula dell'acido fulminico I e quella degli isonitrili II:

I. HO—N=C II. R—N=C

ci ha indotti a intraprendere ricerche dirette a stabilire se potevano essere estese anche all'acido fulminico quelle reazioni degli isonitrili delle quali uno di noi si occupa da alcuni anni.

Come fu descritto in altre note ([1]) gli isonitrili aromatici reagiscono col β-naftolo secondo il seguente schema:

([1]) Questa Gazzetta, 54, 184-633-667.

$$C_{10}H_7.OH + C_6H_5.N:C = C_{10}H_6 \begin{cases} CH=N-C_6H_5 \\ OH \end{cases} \quad III.$$

$$C_{10}H_6 \begin{cases} CH=N-C_6H_5 \\ OH \end{cases} + C_6H_5N:C = C_{10}H_6 \begin{cases} C(=N-C_6H_5)-CH=N-C_6H_5 \\ OH \end{cases} \quad IV.$$

In primo tempo si forma cioè l'anilderivato della 2-ossi-naftil-1-aldeide che reagendo ancora con un'altra molecola di isonitrile si trasforma nel di-anilderivato del 2-ossi naftil-1-gliossale.

Impiegando in luogo del fenilisonitrile, l'acido fulminico, con β-naftolo, se la reazione avesse proceduto in modo analogo a quello ora ricordato, avremmo dovuto ottenere, come prodotto finale della reazione, la diossima del 2 ossi naftil-1-gliossale.

Ma l'acido fulminico nelle condizioni delle nostre esperienze, cioè in soluzione eterea, tanto operando a freddo, quanto alla ebullizione, mai reagì con β-naftolo.

Per ovviare all'inconveniente della poca stabilità che presenta l'acido fulminico libero abbiamo ripetuto l'esperienza impiegando sali dell'acido fulminico quali il sodico ed il mercurico ed operando in soluzione idroalcoolica all'ebullizione.

Anche in questi casi il β-naftolo rimase completamente inalterato.

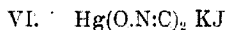
Scholl ([2]) ha trovato che il fulminato di mercurio in presenza di cloruro di alluminio e di idrato di alluminio reagisce cogli idrocarburi aromatici per trasformarli in aldossime e nitrili, reazione che, secondo l'Autore, avviene non direttamente col fulminato, ma col cloruro di cianogeno che si formerebbe in una prima fase nelle condizioni dell'esperienza col cloruro di alluminio.

Lo Scholl ([3]) in queste sue ricerche ha constatato però che nelle stesse condizioni i fenoli non reagiscono col fulminato di mercurio e soltanto in condizioni differenti e cioè a temperatura elevata reagiscono originando degli ariluretani oppure in presenza di acido cloridrico in etere trasformandosi in ossime di ossialdeidi aromatiche. Lo stesso

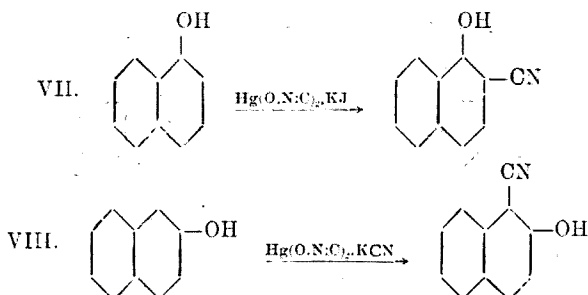
([2]) Ber., 32. 3492–3501; 33, 1052; 34, 1441–1446 e 36, 10–15–322–331–650–654.
([3]) Nella reazione di Scholl da fulminato di mercurio e acido cloridrico si forma intermediatamente della cloroformaldossima ClHC = NOH che, reagendo coi fenoli, attacca alla loro molecola il gruppo —CH = NOH.

Scholl ha stabilito che questa reazione non avviene con tutti i fenoli, ma soltanto coi fenoli bivalenti aventi gli ossidrili in posizione meta e con una posizione para, rispetto ad uno dei gruppi fenolici, libera.

Come abbiamo già detto i naftoli α e β non reagiscono coll'acido fulminico o col suo sale di mercurio, ma nel corso di queste ricerche, abbiamo trovato che essi reagiscono assai facilmente con i prodotti di addizione che il fulminato di mercurio dà con cianuro di potassio e con ioduro di potassio [1]:

V. $Hg(O.N:C)_2.KCN$ VI. $Hg(O.N:C)_2.KJ$

La reazione fra i naftoli e questi composti è assai pronta e conduce, con ottimi rendimenti, rispettivamente dall'α e dal β naftolo alla formazione del nitrile dell'acido 1-ossi naftil-2-carbonico (VII) e del nitrile dell'acido 2-ossi-naftil-1-carbonico (VIII):

VII. [α-naftolo, OH in 1] $\xrightarrow{Hg(O.N:C)_2.KJ}$ [OH in 1, —CN in 2]

VIII. [β-naftolo, —OH in 2] $\xrightarrow{Hg(O.N:C)_2.KCN}$ [CN in 1, —OH in 2]

Per quanto riguarda il meccanismo di queste reazioni, si poteva supporre che l'attacco del gruppo —CN alla molecola dei naftoli avvenisse in dipendenza della formazione di prodotti intermedi di reazione fra i naftoli e quei composti di addizione del fulminato di mercurio oppure in dipendenza della formazione del sale potassico dell'acido fulminurico, che. come è noto, può prendere origine per ebullizione da simili composti di addizione.

Ma il fatto che interrompendo la reazione in tempi diversi prima del suo compimento non potemmo mai notare presenza di composti intermedi della reazione ed il fatto che dalle nostre ricerche risulta che i naftoli non reagiscono col sale potassico dell'acido fulminurico

(1) *Steimer*, Ber., 9, 787.

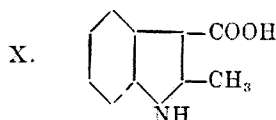
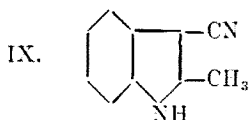
escludono le supposizioni suddette. È perciò da ritenersi che in queste reazioni i nitrili si formino per l'azione diretta dei naftoli sopra quei composti di addizione fra fulminato di mercurio e ioduro di potassio o cianuro di potassio.

Anche il solfocianato di ammonio può dare un prodotto di addizione con fulminato mercurico, e questo reagisce pure con i naftoli per dare i nitrili come nei casi precedenti.

Estendendo questa reazione ad altre sostanze abbiamo potuto accertare che anche il fenolo, la resorcina e il pirogallolo reagiscono col composto $Hg(O.N:C)_2.KJ$; però non abbiamo ancora compiuto lo studio sui prodotti che da queste reazioni si ottengono.

E poichè è noto che anche gli indoli in vari casi si comportano in modo simile ai fenoli, facemmo reagire l'α-metilindolo col prodotto $Hg(O.N:C)_2.KJ$. Anche in questo caso la reazione procede molto bene ed il prodotto della reazione è il nitrile dell'acido α-metilindol-β-carbonico IX.

Questo nitrile non ancora conosciuto è stato trasformato mediante idrolisi in acido α-metil-β-indolcarbonico X già descritto:

IX. —CN —CH_3 NH   X. —COOH —CH_3 NH

Abbiamo infine provato se anche gli idrocarburi aromatici reagissero con i prodotti di addizione fra fulminato di mercurio e cianuro di potassio o ioduro di potassio, ma tanto il benzolo quanto la naftalina rimasero completamente inalterati, e quindi rimane escluso che le reazioni descritte in questa nota siano dello stesso tipo di quelle studiate da Scholl.

PARTE SPERIMENTALE.

Reazione fra β-naftolo e $Hg(O.N:C)_2.KCN$.

Nitrile dell'acido 2 ossi-naftil-1-carbonico (form. VIII). — Gr. 2,8 di fulminato di mercurio vennero trattati con gr. 0,65 di cianuro di potassio e cc. 12 di acqua. Per leggero riscaldamento il fulminato si addizionò al cianuro di potassio e diede una soluzione limpida colorata in verdastro.

A questa si aggiunsero gr. 0,8 di β-naftolo e cc. 12 di alcool e si pose a bollire a ricadere. Il liquido si colorò in bruno mentre si separava un precipitato biancastro polverulento. Dopo un'ora di ebullizione il liquido fu sottoposto ad una corrente di idrogeno solforato allo scopo di precipitare completamente il mercurio.

La soluzione, liberata dal solfuro di mercurio mediante filtrazione per aggiunta di acqua lasciò separare una piccola quantità di un prodotto ad alto punto di decomposizione. Il liquido filtrato, acidificato con acido solforico diluito, depose gr. 0,65 di una sostanza cristallina che, purificata da benzolo, si presentava in aghi incolori che si opacavano all'aria, p. f. 154-155°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

trov. %: C 77,87 ; H 4,27 ; N 8,46.

per $C_{11}H_7ON$ calc. : 78,10 ; 4,14 ; 8,28.

Per tutti i suoi caratteri questa sostanza corrispondeva esattamente con il nitrile dell'acido 2 ossi-naftil-1-carbonico già precedentemente preparato con altro metodo.

Reazione fra β naftolo e $Hg(O.N:C)_2.KJ$.

Nitrile dell'acido 2-ossi-naftil-1-carbonico (form. VIII). — Gr. 3 di fulminato di mercurio con gr. 1 di ioduro di potassio e cc. 12 di acqua vennero scaldati a lieve calore per pochi minuti e quindi lasciati in riposo. Il prodotto di addizione del fulminato di mercurio con ioduro di potassio si separò dal liquido sotto forma di precipitato bianco cristallino. Vennero allora aggiunti nella stessa beuta senza separare le acque madri. gr. 0,8 di β naftolo e cc. 12 di alcool. La miscela fu fatta bollire a ricadere per 30'. Il prodotto di addizione in primo tempo va disciogliendosi e dopo 10' il liquido, che si è nel frattempo colorato in giallo, deposita un precipitato bianco pesante che, per ulteriore riscaldamento, divien giallo.

Il liquido separato dalla sostanza gialla, per aggiunta di acqua e acido solforico diluito, diede, con buonissimo rendimento, precipitato di nitrile dell'acido 2-ossi-naftil 1 carbonico.

Reazione fra β-naftolo e $Hg(O.N:C)_2.KSCN$.

Nitrile dell'acido 2 ossi-naftil-1-carbonico (form. VIII). — La reazione venne eseguita, come pei casi precedenti, impiegando gr. 3 di

fulminato di mercurio, gr. 1 di solfocianato di potassio, gr. 0,8 di naftolo, cc. 12 di acqua e cc. 12 di alcool.

Il riscaldamento fu fatto durare un'ora ed il mercurio fu precipitato con acido solfidrico. Anche in questo caso si ottenne, con buon rendimento, il nitrile dell'acido 2-ossi-naftil-1-carbonico.

Reazione fra α-naftolo e $Hg(O.N:C)_2.KCN$.

Nitrile dell'acido 1-ossi-naftil-2-carbonico (form. VII). — La reazione fu fatta come pel β-naftolo impiegando identiche quantità di sostanze e seguendo esattamente il metodo descritto per quel caso.

Con rendimento quasi teorico ottenemmo una sostanza cristallina p. f. 171-172°. Purificata da benzolo era quasi incolora.

Analizzata diede i seguenti risultati:

trov. %: C 77,79; H 4.23; N 8,44.

per $C_{11}H_7ON$ calc. : 78,10; 4,14; 8,28.

A questo composto abbiamo assegnato la formula VII di nitrile dell'acido 1 ossi-naftil 2-carbonico poichè mediante idrolisi fornì acido 1 ossi-naftil-2-carbonico già conosciuto.

Questa idrolisi fu fatta su gr. 0,8 di nitrile con cc. 30 di acido cloridrico alla temperatura di 110 120° in tubo chiuso. Il riscaldamento fu prolungato per 60 ore.

Aperto il tubo ed evaporato il liquido a b. m. restò un residuo bruno che, lavato con acqua, cedeva a questa cloruro di ammonio. Il residuo resinoso venne lavato con soluzione di bicarbonato di sodio. La soluzione in bicarbonato filtrata, per aggiunta di acido solforico diluito lasciò depositare una sostanza solida cristallina p. f. 190-192° identificata per acido 1-ossi-naftil-2-carbonico.

Reazione fra α-metilindolo e $Hg(O.N:C)_2.KCN$.

Nitrile dell'acido α-metil-β-indol-carbonico (form. IX). — A gr. 5,2 di fulminato di mercurio vennero aggiunti gr. 1,2 di cianuro di potassio e cc. 20 di acqua. La miscela venne riscaldata leggermente per alcuni minuti, indi lasciata in riposo. Vi furono aggiunti poi gr. 2 di α-metilindolo. Portando il liquido all'ebullizione si manifestò una vivace reazione accompagnata da sviluppo di ammoniaca.

Fu prolungato il riscaldamento finchè la sostanza indisciolta in acqua che dapprima si presentava sotto forma di massa oleosa, si rapprese in un ammasso solido cristallino.

Venne allora sbriciolata finamente la sostanza solida ed ancora sospesa nel liquido venne sottoposta a corrente di acido solfidrico.

Il precipitato raccolto e bene asciugato venne estratto con benzolo all'ebullizione. La soluzione benzolica concentrata fornì un prodotto cristallino p. f. 207-210° con imbrunimento.

La sostanza ottenuta pesava gr. 1,3 e ben purificata e disseccata fu analizzata.

trov. %: C 76,85; H 5,35; N 18,06.

per $C_{10}H_8N_2$ calc. : 76,92; 5,13; 17,95.

La sostanza sottoposta alla prolungata azione a caldo di una soluzione concentrata di potassa dopo molti giorni di ebullizione diede un liquido dal quale, per aggiunta di acido cloridrico si separò una piccola quantità di un prodotto acido p. dec. 170-172° che risultò essere acido α-metil-β indol-carbonico.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università. Giugno 1925

MINGOIA Quintino. — Sull'acido α-selenobenzoico.

In una precedente Nota [1], trattando del magnesilsolfidrato, mi ero proposto di preparare anche il corrispondente derivato dell'idrogeno seleniato, nell'intento di potere disporre di un comodo mezzo di sintesi di composti del selenio, i quali, fra l'altro, sembra che si vogliano fare affermare in terapia, essendo nota l'indicazione, di data non più recente, dell'impiego del selenio colloidale elettrico, come sostanza che si fissi elettivamente sulle cellule cancerigne, distruggendole.

Conformemente alle previsioni, ho potuto constatare che si fa gorgogliare una corrente dell'idrogeno seleniato, puro e secco, su una soluzione eterea di bromuro di magnesio-etile, si ottiene, contemporanea mente allo sviluppo di etano, il magnesilselenidrato:

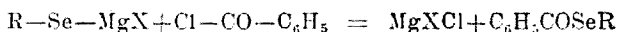
$$C_2H_5MgBr + H_2Se = C_2H_6 + HSe.MgBr$$

che ho potuto isolare ed analizzare sotto forma di prodotto di addizione con la piridina, secondo il noto metodo di B. Oddo [2].

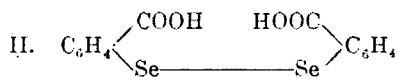
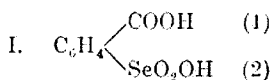
[1] Questa Gazzetta, **55**, 713 (1925). [2] Questa Gazzetta, **34**. II, 420 (1904); **37**, I, 514 (1907).

Il magnesilselenidrato poi, analogamente al corrispondente tioderivato, reagisce facilmente con corpi a funzionalità diversa, e riservandomi di riferire in proposito in altri lavori, credo opportuno di comunicare subito l'interessante prodotto ottenuto nella reazione col cloruro di benzoile, cioè l'acido α-selenobenzoico C_6H_5COSeH.

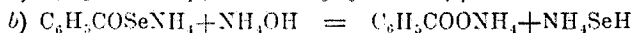
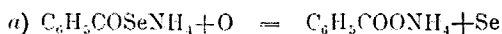
Quest'acido, a differenza dell'acido tiobenzoico, non era conosciuto, mentre sono noti alcuni eteri, e precisamente i selenobenzoati di p.cresolo, di p.metossi- e di p.etossibenzolo, ottenuti da Taboury [3] per azione del cloruro di benzoile sui composti seleno-organo-magnesiaci:

$$R-Se-MgX+Cl-CO-C_6H_5 = MgXCl+C_6H_5COSeR$$

dove R=un arile.

In data più recente poi R. Lesser e R. Weiss [4] hanno indicato col nome di acido selenobenzoico il composto (I) ottenuto, allo stato di sale di bario, ossidando con permanganato di potassio, in ambiente alcalino, l'acido diselenosalicilico o ac. difenildiseleno o.dicarbonico (II):

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{cases}COOH & (1)\\ SeO_2OH & (2)\end{cases} \qquad \text{II.}\quad C_6H_4\begin{cases}COOH \\ Se\end{cases}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\begin{cases}HOOC \\ Se\end{cases}C_6H_4$$

Ma, come appare evidente, il supposto acido selenobenzoico non è che il prodotto corrispondente all'acido solfonico ed è, come questo, infatti capace di fornire un'immide, di proprietà analoghe a quelle della saccarina, fatta eccezione del sapore.

L'acido α selenobenzoico da me ora ottenuto è abbastanza stabile, e si ha facilmente allo stato cristallino per purificazione dall'alcool metilico. Si scioglie prontamente non solo negl'idrati alcalini, ma anche nei carbonati e bicarbonati. Mentre poi l'acido tiobenzoico si ossida all'aria con una certa rapidità, per fornire il disolfuro, l'acido α-selenobenzoico resiste bene. Se si cerca tuttavia di preparare il sale d'ammonio, facendo evaporare a b.m. la sua soluzione in acqua ammoniacale esso si decompone, secondo le due seguenti equazioni:

$$a)\ C_6H_5COSeNH_4+O = C_6H_5COONH_4+Se$$
$$b)\ C_6H_5COSeNH_4+NH_4OH = C_6H_5COONH_4+NH_4SeH$$

[3] Bull. Soc. Chim., 32, 668 (1906). [4] Ber., 46, 2640 (1913); Chem. Zentr., 2, 1795 (1913).

fornendo cioè una miscela di benzoato di ammonio, selenio e selenidrato di ammonio; separa poi ugualmente selenio per prolungata ebollizione con acqua.

PARTE SPERIMENTALE.

PREPARAZIONE DEL MAGNESILSELENIDRATO.

Ho preparato anzitutto il magnesiletano, mettendo a reagire gr. 2,4 di magnesio e gr. 11 di bromuro di etile, diluiti col doppio volume di etere anidro. Quando tutto il magnesio fu disciolto, feci passare nel liquido etereo una corrente di idrogeno seleniato puro e secco, agitando di tanto in tanto il pallone di reazione; il gorgogliamento dell'idracido venne opportunamente favorito mediante una lenta corrente di idrogeno.

In seno alla soluzione eterea si separò a poco a poco un precipitato bianco, polverulento, aderente alle pareti del pallone, mentre contemporaneamente si svolgeva etano. La reazione divenne completa facendo passare la carrente d'idrogeno seleniato per un'ora a freddo e un'ora a caldo su b. m.

Azione dell'acqua. — Sul prodotto di reazione versai dell'acqua, per assicurarmi che non fosse rimasto del magnesiletano inalterato; esso si decompose con sviluppo d'idrogeno seleniato e non di etano, mentre si ebbe precipitazione di sale basico di magnesio:

$$HSe-Mg-Br+H_2O \quad = \quad H_2Se+MgBr(OH)$$

Composto piridico. — Come ho già ricordato, per confermare la costituzione del magnesilselenidrato, vi feci agire della piridina Kahlbaum, anidra e distillata al momento, in rapporto molecolare 2:1 e in soluzione nell'etere anidro, completando la reazione per riscaldamento di un'ora a b. m.

Ottenni così un prodotto in grossi grumi. facilmente polverizzabili che, dopo raffreddamento, raccolsi su filtro, sotto campana, e lavai con altro etere anidro. Trattando uo po' di prodotto asciutto con acqua, si decompone, con sviluppo notevole di calore, in piridina, idrogeno seleniato e sale basico di magnesio.

All'analisi diede:

		Mg	N
	trov. °/₀ :	7,16 ;	8,33.
per $C_{10}H_{11}N_2MgBrSe$	calc. :	7,09 ;	8,17.

Azione del cloruro di benzoile.

Preparato come nel caso precedente il magnesilselenidrato, vi aggiunsi gr. 14 di cloruro di benzoile distillato al momento e diluito con etere anidro; completai la reazione riscaldando per 4 ore a b.m. Dopo raffreddamento decomposi con ghiaccio; la parte solida si sciolse completamente nell'acqua che aveva debolissima reazione acida.

Separato lo strato etereo dall'acquoso ed esaurito quest'ultimo con altro etere, per concentrazione del solvente ottenni un prodotto bianco cristallizzabile dall'acqua, a p.f. 120°, costituito da acido benzoico.

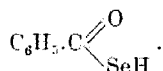
L'estratto acquoso venne indi nettamente acidificato, in imbuto a rubinetto e in presenza di ghiaccio, con acido solforico diluito; si separò un composto oleoso, rossastro, di odore ributtante, che venne rapidamente estratto con etere. Da questo, per concentrazione, ottenni un prodotto che, cristallizzato dall'alcool metilico, si presentò in bei cristalli lucenti, rosei, a punto di fusione costante 133°.

Due determinazioni di selenio, eseguite col metodo Meyer [5] diedero i seguenti risultati medi:

trov. %: Se 42,45.

per C_7H_6OSe calc. : 42,70.

Il composto quindi corrisponde all'acido α-selenobenzoico:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow SeH\end{matrix}.$$

Si scioglie a freddo in acetone, etere acetico, benzolo e toluolo; solubile a caldo in alcool e in ligroina, è pressochè insolubile in benzina ed etere di petrolio.

Sale di ammonio. — Allo scopo di confermare le proprietà acide del nuovo prodotto, ne ho sciolto una parte in ammoniaca distillata, ed evaporai la soluzione limpida a b. m. Dal selenobenzoato di ammonio mi ripromettevo di preparare qualche sale di metalli pesanti; nel riprendere però il residuo con acqua, notai ch'esso si scioglieva solo in parte, mentre rimaneva una parte insolubile, rossa, costituita da selenio metallico. D'altro canto, trattando un po' del residuo insolubile con acido cloridrico diluito, notai marcatamente odore di idrogeno

[5] Z. anal. Chem., 53, 146 (1914).

seleniato. La parte solubile in acqua, filtrata, diede con nitrato di argento un precipitato bianco che, lavato, asciugato, potei riconoscere come benzoato di argento.

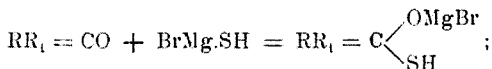
A confermare infine la decomposizione che subisce il selenobenzoato di ammonio, quando se ne evapori la soluzione, sta il fatto, già ricordato, che anche l'acido libero, per prolungata ebollizione con acqua, si altera e lascia depositare del selenio metallico.

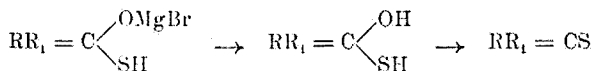
Pavia. — Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università. Luglio 1926.

MINGOIA Quintino. — Sintesi per mezzo di magnesilderivati inorganici.

Recentemente ([1]) ho mostrato che, facendo agire l' idrogeno solforato sulle combinazioni organo-magnesiache, si forma un composto della formula XMg.SH, che ho chiamato, seguendo la nomenclatura semplice, indicata da Oddo B. ([2]), col nome di *magnesilsolfidrato*, prodotto che presenta una reattività tale da potersi paragonare a quella dei più comuni magnesilderivati. Facendo agire infatti su di esso cloruri d'acidi monobasici, ioduri alcoolici ed aldeidi, ottenni, rispettivamente, acidi tiolici e le anidridi corrispondenti, e poi mercaptani e tioaldeidi, quest'ultime precedute da un derivato magnesiaco di una specie di glicol misto $R-CH\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown SH\end{smallmatrix}$ (alcool propriamente detto e tioalcool).

Comportamento símile alle aldeidi, ho trovato che presentano i chetoni: in un primo tempo cioè si ha un prodotto analogo di addizione:

$$RR_1 = CO + BrMg.SH = RR_1 = C\begin{smallmatrix}\diagup OMgBr \\ \diagdown SH\end{smallmatrix} ;$$

questo poi per azione dell'acqua conduce al tiochetone:

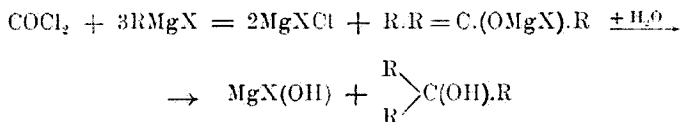
$$RR_1 = C\begin{smallmatrix}\diagup OMgBr \\ \diagdown SH\end{smallmatrix} \longrightarrow RR_1 = C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown SH\end{smallmatrix} \longrightarrow RR_1 = CS$$

([1]) Questa Gazzetta, 55, 713 (1925). ([2]) Questa Gazzetta, 42, I, 716 (1912).

per cui, oltre ad aversi un comodo mezzo di trasformazione di un chetone in tiochetone, viene anche qui ad affermarsi la differenza di stabilità, alla quale ho fatto allora cenno, fra i due gruppi ossidrilico e solfidrilico, quando si trovino legati sullo stesso atomo di carbonio.

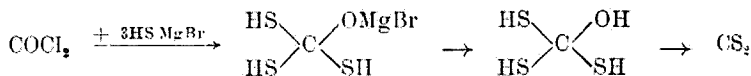
Volendo poi tentare altre reazioni su tale magnesilsolfidrato, vi ho fatto agire anzitutto il cloruro di carbonile e poi l'etere ossalico.

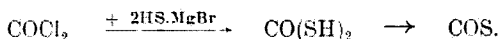
E' noto al riguardo che il fosgene, mentre con i composti di Grignard [3] conduce ad alcooli terziari:

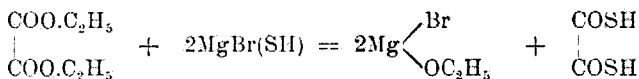
$$COCl_2 + 3RMgX = 2MgXCl + R.R{=}C.(OMgX).R \xrightarrow{+H_2O}$$

$$\rightarrow MgX(OH) + \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C(OH).R$$

con i magnesilpirroli di Oddo B. [4] fornisce invece prodotti chetonici, con un processo quindi del tutto simile ai cloruri acidi propriamente detti, dallo stesso Autore studiati su vasta scala.

Il magnesilsolfidrato allora avrebbe dovuto condurre o a del solfuro di carbonio, attraverso lo schema seguente:

$$COCl_2 \xrightarrow{+\ 3HS.MgBr} \begin{matrix} HS \\ HS \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OMgBr \\ SH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HS \\ HS \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ SH \end{matrix} \rightarrow CS_2$$

ovvero a dell'ossisolfuro di carbonio:

$$COCl_2 \xrightarrow{+\ 2HS.MgBr} CO(SH)_2 \rightarrow COS.$$

L'esperienza ha dimostrato che è quest'ultima reazione che essenzialmente si compie, e comportamento analogo mostra pure l'etere ossalico, formandosi del ditioacido:

$$\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + 2MgBr(SH) = 2Mg<\!\!\begin{matrix} Br \\ OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} COSH \\ | \\ COSH \end{matrix}$$

Quest'acido, del quale è noto la letteratura solo il sale sodico [5], è stato da me isolato sotto forma di sale di ammonio, e da questo ne

[3] Compt. rend., 136, 815 (1903). [4] Rend. accad. Lincei, 14, V, 570 (1924).
[5] Compt. rend., 136, 555 (1903).

ho successivamente preparato il sale di piombo; appena messo in libertà, si decompone in ossido di carbonio, acido solfidrico ed ossisolfuro di carbonio.

PARTE SPERIMENTALE.

I. – Azione dei chetoni.

a) *Azione dell'acetone.* — Preparato il magnesilsolfidrato, partendo da gr. 2,4 di magnesio e gr. 11 di bromuro di etile, vi aggiunsi gr. 5,8 di acetone anidro e diluito con etere assoluto. Con sensibile sviluppo di calore si ebbe la formazione di un precipitato bianco. Riscaldai a b. m. per circa 6 ore e poi trattai con ghiaccio ed acido solforico diluito fino a reazione neutra. Si ebbe così uno strato etereo ed una parte acquosa, che venne esaurita con altro etere. Tutta la parte eterea, concentrata prima per distillazione, diede dopo qualche tempo un residuo oleoso, bruno, il quale non è altro che il tioacetone nella sua forma trimera.

Raffreddando infatti con ghiaccio la soluzione alcoolica di tale residuo, si separano dei piccoli aghi che, liberati dal solvente, fondono già alla temperatura della mano (p. f. del tritioacetone 24°).

Il prodotto così purificato, se si sottopone ad ossidazione con permanganato di potassio in soluzione acida, si trasforma nel trisolfone corrispondente $[(CH_3)_2.CSO_2]_3$, a p. f. 302°, reazione questa che serve bene a caratterizzarlo. L'azione quindi dell'acetone ordinario sul magnesil solfidrato, pur conducendo in un primo tempo al tioacetone, secondo quanto ho esposto nella parte generale, fornisce in definitiva, — com'era prevedibile — il corrispondente trimero, analogamente cioè a quanto avviene con l'acetaldeide, della quale ho trattato nella predetta citata Nota.

b) *Azione dell'acetofenone.* — Impiegai gr. 12 di acetofenone, diluito con etere anidro; riscaldai a b. m. per sei ore e, dopo raffreddamento, decomposi con ghiaccio.

Dopo trattamento analogo al precedente, ottenni un olio azzurro-violaceo, di odore penetrante, che distillai frazionatamente a pressione ridotta. La maggior parte del distillato, che alla pressione di 29,5 cm. di mercurio passa tra 168-170°, corrisponde al tioacetofenone. Messo infatti a bollire con acqua, si decompone in idrogeno solforato e acetofenone, ed ossidato con acido nitrico fumante dà, com'era noto, acido solforico.

II. - Azione del fosgene.

Al magnesilsolfidrato, preparato da gr. 2,4 di magnesio, aggiunsi a poco a poco gr. 5 di fosgene in soluzione benzenica; notai la formazione di un precipitato verdastro e forte sviluppo di calore, sicchè fu necessario terminare l'aggiunta del cloruro di carbonile raffreddando esternamente il pallone con ghiaccio. Ultimai la reazione scaldando a b. m. per due ore; dopo raffreddamento, prima di decomporre con ghiaccio, munii il refrigerante ascendente, alla estremità superiore, di un tubo di sviluppo che pescava in un bagno idropneumatico, contenente dell'ammoniaca concentrata.

Versando nel pallone dell'acqua ghiacciata, dall' imbuto a rubinetto, il prodotto di reazione si disciolse quasi completamente, senza sviluppo gassoso; aggiungendo però successivamente — sempre dall' imbuto a rubinetto — poche gocce di acido solforico diluito e freddo, si ebbe un vivace svolgimento di gas che venne assorbito dall'ammoniaca, a poco a poco ma completamente.

Il liquido ammoniacale, evaporato a b. m,, lasciò un notevole residuo bianco, sul quale ricercai indirettamente l'ossisolfuro di carbonio, confermando coi comuni metodi di analisi la presenza dei suoi principali prodotti di trasformazione: urea e tiourea ([6]).

III. - Azione dell'etere ossalico.

Preparato il magnesilsolfidrato, vi aggiunsi gr. 7,3 di etere ossalico, distillato al momento e diluito con etere anidro. La reazione si inizia subito con debole sviluppo di calore e con formazione di un precipitato bianco, polverulento che, successivamente, si rapprende sotto forma di magma compatto, giallo, aderente alle pareti del pallone. Si riscalda a b. m. per cinque ore e, dopo raffreddamento si decompone con ghiaccio.

Operando il più rapidamente possibile e alla temperatura di 0°, in imbuto a rubinetto, si acidifica nettamente con acido solforico diluito la parte acquosa, la si separa dallo strato etereo e si dibatte questo con ammoniaca distillata; in questo modo l'acido tiossalico formatosi viene

([6]) J. prakt. Chem., 27, 383 (1882).

subito fissato allo stato di sale di ammonio. L'aggiunta dell'ammoniaca provoca nel contempo la precipitazione di un composto bianco, polverulento, insolubile nei comuni solventi organici, infusibile ma sublimabile; purificato in questo modo ripetute volte, esso contiene carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto ammoniacale e, quel che più conta, magnesio. Nei riguardi della costituzione di tale prodotto sono in corso ulteriori esperienze, che mi riprometto di comunicare.

Lo strato etereo, concentrato, non lascia residuo apprezzabile; invece per evaporazione dell'estratto ammoniacale a b. m., rimane in notevole quantità un prodotto bianco, cristallino, costituito dal tiossalato di ammonio. La sua soluzione acquosa dà un precipitato bianco con acetato neutro di piombo, e rosso con nitrato di argento; quest'ultimo però si altera rapidamente all'aria e alla luce, dando solfuro d'argento nero.

Tiossalato di piombo. — Si ottiene nel modo già detto, sotto forma di polvere amorfa, bianca, inalterabile all'aria e alla luce.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

trov. %: Pb 63,23.

per $C_2O_2S_2Pb$ calc. : 63,03.

Pavia. — Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università. Luglio 1926.

PARISI E. — Ricerche sul vanadio tetravalente.

Studiando le variazioni del contenuto in solanina durante il germogliamento al buio ed alla luce in alcune solanacee e segnatamente nel S. tuberosum L., ho avuto occasione di occuparmi dei composti di vanadio che forniscono, com'è noto, con la solanina delle belle reazioni colorate e in seguito di controllare alcuni particolari della chimica di questo elemento e anche di preparare alcuni nuovi composti con sostanze organiche.

In questa nota riferisco intorno ad una pretesa isomeria dell'acido ipovanadico ossia dell'ossido idrato di vanadile; nella seguente descriverò alcuni composti di addizione che presentano qualche interesse nei riguardi del numero di coordinazione da attribuire al vanadio nei sali complessi di vanadile.

1. – Un preteso isomero dell'acido ipovanadico.

L'idrato di vanadile (acido ipovanadico) oltre che col metodo di Berzelius ([1]) — neutralizzando cioè con carbonato di soda la soluzione ottenuta riducendo all'ebollizione l'anidride vanadica con acido cloridrico concentrato e alcool — può anche aversi, secondo Gain ([2]), sciogliendo in corrente di anidride solforosa l'anidride vanadica sospesa in acqua. La soluzione, di un azzurro puro, concentrata a fuoco diretto abbandona una sostanza di color rosa « *lie de vin* » che è appunto l'idrato di vanadile.

Il Gain ([3]) asserisce che l'idrato di vanadile rosa lasciato all'aria o conservato in tubo chiuso alla fiamma, si trasforma in un suo isomero di color verde oliva i cui sali sono di colore diverso da quelli ottenuti a partire dall'idrato rosa. Così per esempio il cloruro di vanadile preparato con l'acido ipovanadico rosa, sarebbe bleu, mentre sarebbe verde quello preparato a partire dall'isomero verde oliva ([4]).

Tuttavia, dato che l'idrato di vanadile rosa *inevitabilmente* cambia di colore per dar luogo, come il Gain stesso asserisce, al suo isomero verde, non si capisce come questo autore sia riuscito a conservarlo inalterato per dimostrare che non perde nè aumenta di peso anche dopo lunghi mesi di permanenza all'aria ordinaria ([5]); mentre, essendo noto che l'idrato di vanadile grigio di Berzelius si ossida facilmente, Gain, a parer mio, avrebbe dovuto preoccuparsi, più che dell'umidità, dell'ossigeno dell'aria. E' perciò che le sue esperienze, nonostante che i dati analitici da lui forniti parlino in favore del suo modo di vedere non sono molto convincenti perchè non allontanano il dubbio che il fenomeno da lui osservato, più che ad una modificazione isomerica, possa essere dovuto ad una parziale ossidazione. Per averne la prova io ho dosato la quantità di vanadio tetravalente contenuto nei due composti. Ho così potuto accertare che nell'idrato di vanadile verde oliva una parte del vanadio non si trova più allo stato tetravalente, ma allo stato pentavalente.

([1]) *Berzelius*, Pogg. Ann., **22**, 1; citato da *F. Ephraim*. Das Vanadin und seine Verbindungen pag. 34 (Verlag v. *F. Enke* 1904); Abegg's Handbuch der Anorganischen Chemie III, 3, 718. ([2]) *G. Gain*, Compt. rend., **143**, 823 (1906). ([3]) *G. Gain*, Compt. rend., **146**, 403 (1908). ([4]) *G. Gain*, Ann. Chim., [8], **14**, 241 e 245 (1908). ([5]) *G. Gain*, Compt. rend., **146**, 403 (1908). « Des mêmes poids d'hydrate rose et d'hydrate vert, placés comparativement d'abord dans l'air sec et ensuite dans l'air ordinaire, ont été mis en observations pendant plusieur mois et pesés régulièrment toutes les semaines; dans les deux cas, aucune variation de poids ne fut relevée ».

La causa della trasformazione dell'idrato rosa nel composto verde è quindi dovuta all'ossigeno dell'aria come viene ancora provato dal fatto che si può ostacolare notevolmente il cambiamento di colore e la diminuzione del potere riducente dell'idrato rosa conservando questa sostanza in palloni chiusi a smeriglio e pieni di acqua previamente bollita e saturata di anidride carbonica. In queste condizioni la bella tinta rosa ed il potere riducente rispetto al permanganato rimangono inalterati per molto tempo: all'aria invece, o anche sotto campana su acido solforico, la sostanza imbrunisce dopo qualche giorno e quindi diviene verdastra. In tubi pieni di anidride carbonica o in tubi nei quali prima di saldarli alla fiamma si era fatto il vuoto, l'acido ipovanadico si conserva bene per alcune settimane, mentre, se viene chiuso in recipienti pieni di ossigeno, imbrunisce dopo qualche ora.

PARTE SPERIMENTALE

Per preparare l'idrato di vanadile rosa io mi sono servito del metavanadato di ammonico ($NH_4.VO_3$) che ho trasformato per semplice riscaldamento in muffola al rosso incipiente ad anidride vanadica (V_2O_5).

L'anidride vanadica così preparata ha un bel colore giallo: per arroventamento fonde e quindi cristallizza in aghi bruni con lucentezza metallica: sospesa in acqua bollente, si scioglie completamente sotto l'azione di una lenta corrente di anidride solforosa e il liquido azzurro, bollito a lungo per scacciare l'anidride solforosa libera, e quindi concentrato, abbandona una polvere molto fine di color rosa perfettamente uguale a quella ottenuta da Gain.

Per arrivare a questo prodotto, senza incorrere negli inconvenienti tanto lamentati dal Gain (ebollizione tumultuosa, scosse violente, rottura del pallone con pericolo per l'operatore, ecc.) io ho trovato che basta concentrare il liquido contenente in soluzione il solfito di vanadile a pressione ridotta e in corrente di anidride carbonica. In queste condizioni l'operazione procede in modo molto regolare e non si è obbligati ad agitare il recipiente per tutta la durata dell'ebollizione.

L'idrato di vanadile rosa, filtrato alla pompa dal liquido azzurro che lo ha generato, se per il dosamento del vanadio si impiega il metodo volumetrico ([6]), richiede la stessa quantità di permanganato di potassio, sia prima che dopo della riduzione con anidride solforosa.

([6]) *O. Manasse*, **Ann., 240,** 58 (1887); *Gerland*, **Ber., 10,** 1516 (1877); *Treadwell*, **Chimica Analitica, II (Traduz. *Miolati*)**

Infatti una certa quantità di sostanza sciolta ancora umida in 200 cc. di acqua distillata contenente il 5 % di acido solforico, richiese, sia subito che dopo trasformazione del vanadio allo stato di solfato di vanadile, 15 cc. di permanganato. Ripetendo l'esperienza qualche giorno dopo la preparazione, e quando l'idrato aveva assunto la colorazione verde, un certo peso di sostanza umida richiese invece 16,7 cc. di permanganato prima della riduzione e cc. 21,7 dopo l'azione dell'anidride solforosa.

Resta così dimostrato che. *mentre nell'idrato rosa tutto il vanadio è allo stato tetravalente, nell'idrato verde una parte è stata ossidata alla valenza superiore.*

Il liquido azzurro dal quale si è separato l'acido ipovanadico rosa, contiene certo in soluzione il solfato di vanadile. Gain ammette che l'acido solforico, necessario per formare questo sale, si formi durante la operazione per ossidazione dell'anidride solforosa a spese dell'ossigeno dell'aria, mentre è molto più logico ammettere che questa ossidazione è provocata dall'ossigeno continuamente ceduto dall'anidride vanadica che si riduce ($V_2O_5+SO_2=SO_3+V_2O_4$). Infatti l'idrato rosa, disciolto in acqua satura di SO_2 per ebollizione fornisce prima una sostanza nera, che probabilmente è un solfito analogo a quello di Koppel e Behrendt [7] e poi, mentre il liquido si scolora *quasi completamente*, il precipitato nero diviene rosa.

Come l'acido ipovanadico anche la soluzione azzurra, contenente il solfato di vanadile, a contatto dell'ossigeno dell'aria, diviene *verde*. Per 100 cc. di questa soluzione, dopo aver separato l'idrato rosa, furono necessari 26,6 cc. di permanganato di potassio *0,1n*, mentre dopo 48 ore di permanenza all'aria per una quantità uguale di liquido furono necessari cc. 23,5 di permanganato.

Per avere una conferma dei risultati fin qui ottenuti, l'idrato di vanadile rosa di una nuova preparazione venne diviso in quattro porzioni quasi uguali: in una si dosò subito il potere riducente prima e dopo della riduzione con anidride solforosa; le altre tre porzioni vennero introdotte in tubetti che furono poi saldati alla fiamma.

Due di questi tubetti erano stati riempiti prima della chiusura rispettivamente con anidride carbonica e con ossigeno, mentre il terzo era stato chiuso dopo di aver fatto il vuoto con una macchina pneumatica.

Le variazioni di colori ed i centimetri cubici di permanganato consumati vengono riassunti nel seguente specchietto:

(7) *Koppel* und *Behrendt*, Ber., 34, 3929 (1901).

Durata dell'esperienza 28 giorni.

Condizione	Colore della sostanza	Permanganato 0,1n consumato	
		prima della riduzione	dopo della riduzione
Sostanza appena preparata	rosa « lie de vin »	16.1	16.1
» in presenza di CO_2	biancastra	16.2	16.7
» nel vuoto	lievem. verde alla sup.	14.4	16.0
» in presenza di O_2	nera	4.0	16.8

CONCLUSIONE.

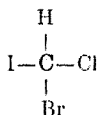
Conformemente a quanto aveva già constatato Crow ([8]) per lo idrato di vanadile grigio di Berzelius, anche l'idrato di vanadile rosa descritto da Gain, si altera rapidamente all'aria; il preteso isomero verde oliva di Gain, non è che un prodotto di ossidazione dell'idrato di vanadile rosa.

Bologna. — Laboratorio di Chimica Agraria dell'Istituto Superiore Agrario. Giugno 1926.

GARINO Mario e TEOFILI Ellade. — Il cloro-bromo-iodio-metano.

Dopo i lavori dell'Auger ([1]) sulla serie dei derivati alogenati del metano, tutti i componenti (esclusi però quelli del fluoro) erano stati preparati e studiati eccezione fatta del cloro-bromo-iodoformio.

Questo composto, oltre che la particolarità di essere costituito da una molecola i cui componenti sono tutti diversi fra loro, presenta un carbonio asimmetrico che è diverso da tutti quelli sinora presi in considerazione perchè ciascuna delle quattro valenze si trova saturata non da catene più o meno complesse, ma da un elemento:

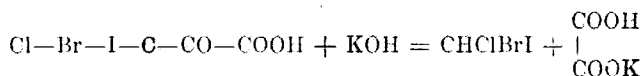
```
     H
     |
  I—C—Cl
     |
     Br
```

([8]) *Crow*, J. Chem. Soc. **30**, 453 (1876).

([1]) Compt. rend., **146**, 1037 (1908).

Questo composto rappresenta dunque il caso più semplice di un carbonio asimmetrico, ed è evidente l'interesse che poteva destare la preparazione e lo studio di questa sostanza per lo studio delle sue proprietà ottiche dato che fosse possibile avere stabili i due antipodi ottici. In ogni caso si sarebbe già risolta una interessante questione circa la mobilità degli elementi nelle molecole.

In precedenti ricerche [2] era stata preparata da uno di noi la Cl-Br-I-pivurina ed era stato notato che questa sostanza, trattata in opportune condizioni con alcali caustici, separava un liquido pesante che si suppose fosse precisamente il Cl-Br-I-metano, così ci ponemmo a studiarne la preparazione partendo da detto composto.

Ma la preparazione della cloro-bromo-iodo-pivurina non è però molto semplice, non dà un rendimento molto elevato e poco è il clorobromoiodoformio che se ne può ricavare, si pensò quindi di abbreviare il cammino per arrivare alla preparazione del composto in parola. Anzi, dato che si voleva arrivare a determinare il potere rotatorio del clorobromoiodometano si pensò di preparare l'ac. clorobromoiodo-piruvico farne un sale con un alcaloide otticamente attivo e separare i due antipodi ottici, poi trattarli con alcali caustici:

$$\mathrm{Cl{-}Br{-}I{-}C{-}CO{-}COOH + KOH = CHClBrI + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOK \end{matrix}}$$

per avere secondo la detta reazione l'CHClBrI allo stato libero e nelle due forme attive estraendo con etere di petrolio per poterlo osservare al polarimetro.

I tentativi per preparare l'ac. clorobromo-iodo-piruvico furono moltissimi, ma nessuno condusse alla preparazione di una sostanza ad un punto tale di purezza da permettere le operazioni suddette.

Il punto di partenza era sempre l'ac. clorobromopiruvico già precedentemente preparato e studiato da uno di noi [3].

Dapprima si tentò di far reagire sul detto acido l'jodio finemente suddiviso precipitato da una soluzione alcoolica.

Le prime porzioni di jodio vengono assorbite, specialmente alla temperatura di 40-50°, ma la reazione presto si arresta e a nulla vale l'aggiunta di ac. jodico per distruggere l'ac. iodidrico che si forma.

Si provò quindi l'azione dell'jodio nascente mescolando l'ac. clorobromopiruvico con ac. iodico e versandovi sopra goccia a goccia una

[2] Questa Gazzetta, 52, II, 226 (1922). [3] Questa Gazzetta, loc. cit.

soluzione diluita di ac. iodidrico, la reazione si arresta quando la diluizione è diventata troppo forte; nei tentativi di concentrare a bassa temperatura nel vuoto, si perde sempre una grande quantità di sostanza che in parte si altera.

Il miglior rendimento si ebbe facendo arrivare dell'ac. iodidrico gassoso, passato sull'anidride fosforica e sul fosforo rosso, in una soluzione acquosa al 50 % di ac. clorobromopiruvico e al 0,5 % di acido iodico, ma non si potè mai avere dell'ac. cloro bromo-iodopiruvico allo stato puro, giacchè rimaneva sempre una parte di sostanza primitiva e dato che questi due composti hanno gli stessi caratteri di solubilità, non si riuscì a separarli, tanto più che l'ac. cloro-bromo-iodo-piruvico è molto alterabile. Si abbandonò l'idea della preparazione dell'ac. cloro-bromo-iodo piruvico anche perchè i tentativi di separare gli antipodi ottici dell'ac. cloro-bromo-piruvico avevano poi dimostrato chiaramente ([1]) l'instabilità della molecola e quindi l'impossibilità pratica di una tale separazione.

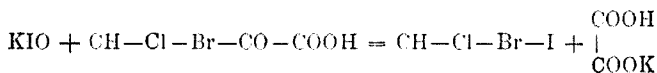
Mentre è molto difficile sostituire collo jodio l'ultimo H del gruppo metilico dell'ac. cloro-bromo piruvico in ambiente acido, questa reazione avviene abbastanza facilmente in ambiente neutro e meglio ancora alcalino.

Tentativi di avere l'acido libero del sale sodico hanno dato sempre cattivi risultati.

Dal cloro bromo-iodio-piruvato di sodio si ottiene il cloro-bromo-iodo-metano per aggiunta di eccesso di alcali, ma con diverso rendimento a seconda del modo con cui si agisce.

Il metodo migliore risultò il seguente: gr. 5 di ac. cloro-bromo-piruvico vengono cautamente alcalinizzati con bicarbonato sodico e quindi si aggiunge alla soluzione, portata a circa 100 cc., gr. 1,0 di ioduro di potassio; il tutto viene poi sottoposto all'azione dell'ozono.

L'ipojodito che viene a formarsi, reagisce sul composto secondo la equazione:

$$KIO + CH{-}Cl{-}Br{-}CO{-}COOH = CH{-}Cl{-}Br{-}I + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOK \end{matrix}$$

Dapprima il liquido intorbida e assume una colorazione gialla-paglierina, poi diventa limpido e incoloro, mentre al fondo si separa il cloro-bromo-iodo-metano sotto forma di liquido molto pesante e torbidiccio per acqua che vi rimane inclusa.

([1]) Questa Gazzetta, loc. cit.

Mentre l'ozono agisce sulla soluzione, si aggiunge poco alla volta un altro grammo circa di ioduro di potassio.

La reazione dà migliore rendimento quando è fatta in piccolo, superando i 5 gr. di ac. cloro-bromo-piruvico si ha, col dispositivo *da noi adoperato*, la prevalenza di reazioni secondarie che portano alla parziale distruzione della sostanza; mettendo più KI si formano composti a tenore di I molto elevato e si arriva anche alla formazione di iodoformio.

Una certa difficoltà presentava l'analisi di questa sostanza dovendovisi determinare tre alogeni; si sormontò operando nel seguente modo:

Si procedette anzitutto all'identificazione della sostanza per mezzo dell'analisi, seguendo questo metodo: gr. 1 circa di sostanza veniva fatta bollire a ricadere con KOH alcoolica, si evaporava completamente l'alcool riprendendo diverse volte con acqua, il residuo si portava in una stortina, vi si aggiungeva ac. solforico e solfato ferrico, si distillava lo iodio che veniva raccolto in una soluzione di ioduro di potassio e titolato con $Na_2S_2O_3$ $^N/_{20}$.

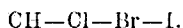
Il liquido rimasto nella storta veniva trattato con eccesso di $AgNO_3$ $^N/_{10}$, il precipitato degli alogenuri d'argento veniva separato per filtrazione e pesato, e nel filtrato veniva titolato l'eccesso di $AgNO_3$ con NH_4SCN $^N/_{10}$. Colla scorta di questi dati si calcolava la quantità di Cl e di Br presenta applicando la seguente formula:

$$x = \frac{a\,b\,q - a\,p}{b - a}$$

dove x = peso del AgCl

$$a = \frac{AgCl}{AgNO_3} \qquad\qquad b = \frac{AgBr}{AgNO_3}$$

q = quantità di $AgNO_3$ adoperato.
p = peso complessivo degli alogenuri di argento.

L'analisi fu ripetuta sui singoli prodotti di diversa preparazione e i risultati confermarono la formula:

$$CH{-}Cl{-}Br{-}I.$$

Si riportano i dati di una esperienza presa a caso:

iposolfito consumato . . cc. 70,00
peso alogenuri di argento gr. 1,0977
$AgNO_3$ necessario . . . gr. 1,1098

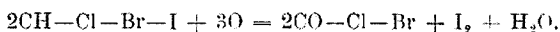
trov. %: Cl 13,93 ; Br 31,54 ; I 49,86.
per CHClBrI calc. : 13,88 ; 31,32 ; 49,69.

La media delle 6 analisi eseguite ha dato i seguenti risultati:

trov. %: Cl 13,98 ; Br 31,05 ; I 49,75.
per CHClBrI calc. : 13,88 ; 31,32 ; 49,69.

Il cloro bromo-iodo-metano è un liquido di odore dolciastro che ricorda nello stesso tempo il cloroformio e l'iodoformio.

Allo stato di purezza è leggermente giallognolo, ma all'aria si colora subito in violetto per iodio che si libera mentre si avverte l'odore del cloro-bromo-fosgene.

$$2CH-Cl-Br-I + 3O = 2CO-Cl-Br + I_2 + H_2O.$$

Anche sott'acqua, in cui è poco solubile, e specialmente alla luce, si decompone dopo poco tempo, e così in presenza di alcool, etere, tetracloruro di carbonio, etere di petrolio, nei quali è invece molto solubile.

In cloroformio e in bromoformio è solubile in tutte le proporzioni ma le soluzioni sono alterabilissime all'aria e alla luce. L'unico solvente che non lo lascia alterare è l'olio di vaselina; anzi, basta aggiungere un terzo di questa sostanza per renderlo stabile, ma ricomincia ad alterarsi se questa miscela viene a sua volta disciolta in uno qualunque dei sopraccennati solventi. Raffreddando la miscela in parti uguali di CH—Cl—Br—I e di olio di vaselina a 10° si separano due soluzioni coniugate.

Si conserva abbastanza bene sotto una soluzione di alcali caustici abbastanza concentrata (20 %) da cui non viene distrutto se non con molta lentezza anche a caldo; aggiungendo però anche poco alcool si ha la decomposizione immediata con formazione di una nubecola di alogenuri alcalini che si spande per un buon tratto nel liquido prima di venirne disciolta come se fosse proiettata da una piccola esplosione.

L'unico mezzo per poterlo conservare allo stato secco è quello di creargli al di sopra una atmosfera di un gas inerte come per esempio CO_2 o N.

Facendovi arrivare sopra una corrente di CO_2 ben secca, il CH—Cl—Br—I, che di solito è torbidiccio per acqua che trattiene e violaceo per iodio che libera, diventa limpido e appena appena giallino.

In queste condizioni non teme più la luce, e si può chiudere in tubetti nei quali si conserva per molto tempo inalterato nel suo colore e nel suo punto di fusione.

Il punto di fusione è attorno ai 5°.

Alla pressione ordinaria, ma in ambienti di CO_2 si conserva inalterato sino alla temperatura di 90° alla quale comincia a tingersi in rosso; attorno ai 150° comincia a svolgere gas e a 180-190° bolle completamente alterato.

Data la difficoltà di maneggiarlo senza alterarlo e data la piccola quantità di cui se ne disponeva ne fu determinata la densità con un metodo approssimativo. Si scelsero dei minerali a diverso peso specifico e si trovò che mentre la datolite vi galleggia, la fluorie vi affonda. Determinata poi la densità di questi due minerali si conclude che il cloro-bromo-iodo-metano ha una densità compresa fra 2,932 e 3,120.

Genova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

BERTOLO P. — Azione dell'acido colridrico in presenza di cloruro di zinco sulla desmotropo santonina.

Avendo recentemente ottenuto l'acido artemisico dalla desmotroposantonina per azione del jodio, ho creduto di non lieve importanza ottenere l'acido biidro-artemisico, che, secondo la spiegazione da me data al meccanismo della reazione, rappresenta il composto intermedio, da cui si origina poscia l'acido artemisico.

Ho tentato pertanto di preparare questo acido con la stessa reazione, moderando in tutti i modi l'azione del jodio sulla desmotroposantonina, ma non mi è stato possibile poterne separare il prodotto in quistione allo stato di purezza da poterlo identificare coi dati analitici.

Ho sottoposto in seguito la desmotropo-santonina all'azione coll'acido iodidrico e fosforo rosso nel modo identico col quale hanno operato Gucci e Grassi-Cristaldi per ottenere l'acido bidro-santinico [1], ma in tali condizioni si origina invece dell'acido biidro-artemisico, l'acido destro-santono, allo stato di sufficiente purezza, che ho potuto identifi-

[1] Questa Gazzetta, **22**, I, 23 (1892).

care dai suoi caratteri, dal potere rotatorio, e confermato anche coi dati analitici e con la formazione del suo etere etilico, ciò che è stato argomento di una mia recente pubblicazione.

Ho tentato in ultimo di far reagire sulla desmotropo-santonina l'acido cloridrico, come l'agente che meglio si presta per la trasformazione dell'artemisina in acido artemisico, e come anche corrisponde per la trasformazione della iposantonina in acido biidrosantinico. Essendo però la desmotropo-santonina un prodotto che si origina precisamente per azione dell'acido cloridrico concentrato sulla santonina, ed essendo completamente insolubile in tale acido, essa non viene attaccata, anche se l'acido adoperato sia della massima concentrazione e bollente. Se però l'acido cloridrico viene impiegato in presenza di cloruro di zinco, allora la desmotropo-santonina reagisce trasformandosi in una sostanza oleosa di colore che va dal rosso al bruno, la quale solidifica per raffreddamento e si scioglie nei carbonati alcalini, e che opportunamente purificata, dà all'analisi risultati concordanti con la composizione dell'*acido biidro-artemisico.*

Se la reazione si compie sospendendo la desmotropo-santonina in alcool assoluto, riscaldando con poco acido cloridrico concentrato ed eccesso di cloruro di zinco, si ottiene l'etere etilico dell'acido, che facilmente si può depurare per cristallizzazione da una miscela di etere ed etere petrolico.

Nel modo identico della desmotropo-santonina si comporta anche la santonina, come ho potuto constatare da alcune prove fatte, e come era da prevedersi dato che essa facilmente si trasforma in desmotropo-santonina per azione dello stesso acido cloridrico.

Acido biidro artemisico. — La reazione dell'acido cloridrico e cloruro di zinco avviene anche direttamente riscaldando la desmotropo-santonina in una capsula con aggiunta di cloruro di zinco in pezzetti e poche gocce di acido cloridrico; così si fonde in un liquido rossastro, che per raffreddamento solidifica in massa vetrosa, la quale triturata e trattata con molta acqua bollente per sciogliere il cloruro di zinco, si trasforma in polvere rossastra, quasi completamente solubile nei carbonati alcalini. La preparazione fu eseguita meglio operando nel modo seguente:

Gr. 5 di desmotropo-santonina furono introdotti in palloncino a fondo rotondo nel quale si aggiunsero 10 cc. di acido acetico glaciale, e gr. 10 di cloruro di zinco in pezzetti. Il palloncino venne chiuso con tappo di sughero munito di canna di vetro, e poscia riscaldato direttamente a piccola fiamma.

Quando il liquido entrò in ebollizione, la desmotropo-santonina era in massima parte indisciolta. Aggiungendo ancora 15 gocce di acido clo-

ridrico concentrato e riscaldando ancora per cinque minuti la sostanza si scioglie completamente con colorazione giallo dorato del liquido.

Dopo altri pochi minuti di riscaldamento fu versato il contenuto del pallone in un bicchiere contenente acqua bollente e allora si depositò un olio giallognolo che per raffreddamento si rapprese in una massa pastosa, la quale si sciolse completamente nel carbonato di soda.

La purificazione di questa sostanza è stata fatta nel modo seguente: La sostanza riprecipitata con un acido dalla soluzione alcalina, venne disciolta nell' idrato di barite e la soluzione filtrata saturata con CO_2, riscaldata e nuovamente filtrata, venne separata per aggiunta di acido cloridrido diluito. In seguito il precipitato fu nuovamente disciolto in carbonato sodico e la soluzione trattata con etere in un imbuto a rubinetto finchè l'ultimo estratto etereo per svaporamento non lasciò alcun residuo. Il liquido trattato poscia con acido cloridrico diluito ha dato luogo ad un precipitato prima latticinoso, che tosto si rapprese in un olio denso, che, separato dal liquido è disseccato, venne disciolto in un miscuglio di etere ed etere petrolico. Da questo solvente si separò allora la sostanza in minutissimi cristalli, che vennero raccolti, disseccati in essiccatore nel vuoto. E' poco solubile nell'acqua bollente e da questa si deposita sotto forma di fiocchi setacei bianchi. Fonde a 97-98°. Sottoposta all'analisi diede risultati concordanti con la formula dell'acido biidro-artemisico.

	trov. %:	C 73,14, 73,05;	H 8,07, 8,03.
per $C_{15}H_{18}O_3$	calc. :	73,17	7,32.

Etere etilico dell'acido biidro-artemisico. — L'etere etilico, come è stato accennato in precedenza fu ottenuto direttamente dalla desmotropo santonina facendovi reagire l'acido cloridrico in presenza di cloruro di zinco e di alcool assoluto.

Gr. 5 di demotropo santonina furono introdotti in un palloncino con 15 cc. di alcool assoluto e con gr. 5 di cloruro di zinco in pezzetti. Il palloncino con annesso refrigerante a riflusso venne riscaldato sopra un b. m. e vi si fecero cadere (in 3 intervalli) 80 gocce di acido cloridrico concentrato.

Dopo circa mezz'ora la desmotropo santonina era completamente disciolta. Riscaldato dieci minuti ancora il liquido, che si presentava di colore giallognolo, venne versato in un bicchiere evaporato, sopra b. m. e addizionato con acqua calda. Si formò un olio che venne lavato con soluzione di carbonato di soda, col chè si rappigliò in massa densa e pastosa. Disseccata tale massa nel vuoto venne disciolta in un miscuglio di etere ed etere petrolico e da questo solvente si separò il prodotto, abbastanza puro in piccoli cristalli, col punto di fusione 74-75°.

All'analisi diede risultati concordanti con la composizione dell'etere etilico.

trov. %: C 73,84, 74,08; H 8,11, 8,14.

per $C_{15}H_{17}O_3C_2H_5$ calc. : 74,45 8,06.

L'etere etilico non è solubile nei carbonati alcalini, si scioglie però nell' idrati, e riprecipita inalterato con corrente di CO_2; comportamento questo che trovasi perfettamente in armonia con l'esistenza dell'ossidrile fenico, che mi riprometto di confermare con la preparazione del rispettivo derivato alchilico e acetilico appena potrò disporre di nuovo materiale.

L'etere etilico saponificato con barite alcoolica, dà l'acido libero, che presenta tutti i caratteri dell'acido biidroartemisico, superiormente descritto.

In verità la reazione dell'acido cloridrico e cloruro di zinco sulla santonina non è nuovo. Nel trattato di chimica farmaceutica del Pollaci si trova detto che *la santonina scaldata a bagno maria con cloruro di zinco acidulato con acido cloridrico si colora in azzurro violetto.*

Ho eseguito e ripetuto in tutti i modi questa reazione, ma non mi è stato possibile ottenere la colorazione violetta e invece ho ottenuto sempre un liquido denso di colore giallognolo che a poco a poco divenuto rosso fino al bruno. Per aggiunta di acqua si solidifica origandosi una sostanza di natura acida. Nessuno però degli illustri Chimici che si sono occupati di ricerche sulla santonina si è interessato di studiare il prodotto di tale reazione. Ed io ritengo che se Andreocci, il quale in modo speciale fece tentativi per la disidrogenazione degli acidi santonosi, con risultati infruttuosi, avesse rivolto l'attenzione a questa reazione, sarebbe certamente pervenuto prima di me alla preparazione dell'*acido artemisico,* che appunto può considerarsi come *acido santonoso disidrogenato* del tipo acido santinico, e da me chiamato *acido artemisico* solamente per averlo ottenuto dall'*artemisina.*

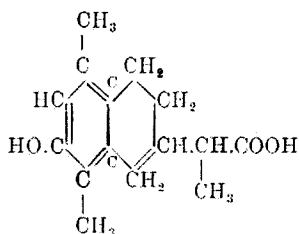
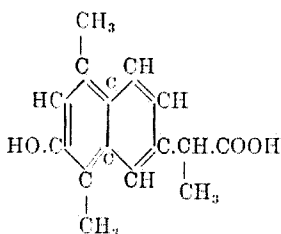
Catania. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

BERTOLO P. — Sopra un prodotto di scissione dell'acido artemisico (etil-p-dimetil-naftolo).

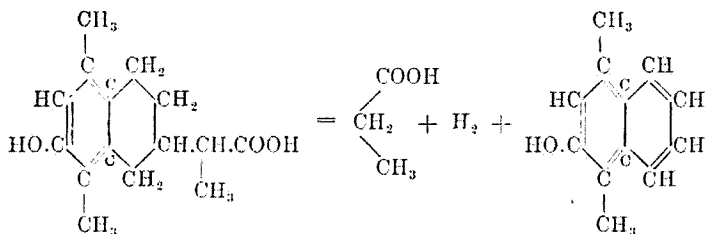
Fin dal principio delle mie ricerche sull'artemisina, e quando ottenni l'acido artemisico per azione dell'acido cloridrico ([1]), sottoposi questo prodotto immediato dell'artemisina all'azione della potassa fondente, e ne ricavai una sostanza di natura fenolica, la quale presentava tutti i caratteri del *p-dimetil-naftolo*, che si origina per uguale trattamento dagli acidi santonosi, come anche dal prodotto di riduzione dell'artemisina con cloruro stannoso ([2]), sostanza che io ritenni allora come *dimetil-naftolo*. Solamente, come accennai nella memoria pubblicata ([3]), feci rilevare che tale prodotto differiva dal p-dimetil-naftolo per il suo punto di fusione più basso (126° invece di 136°), e mi riservai fin d'allora di studiare tale importante prodotto di scissione dell'acido artemisico per stabilirne la sua vera natura e composizione.

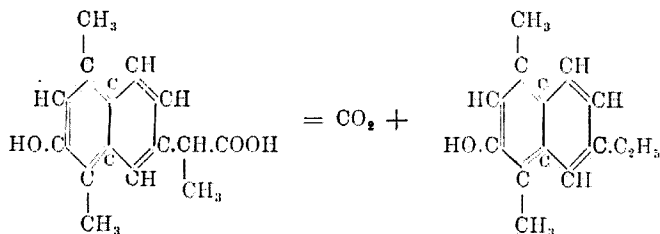
Avendo in seguito dimostrata la costituzione chimica dell'acido artemisico, ho creduto di non lieve interesse riprendere lo studio di questo suo prodotto di scissione, ed ho potuto ora stabilire che la sostanza, che si origina per fusione con potassa caustica, non è il p-dimetil-naftolo che si ottiene dagli acidi santonosi e dal prodotto di riduzione dell'artemisina, ma si origina invece un prodotto ad esso assai identico nei caratteri fisici e nel comportamento chimico, la cui composizione corrisponde a quella di un *etil-p-dimetil-naftolo*, mentre d'altro canto ho potuto constatare che non si libera traccia alcuna di *acido propionico*.

Ritengo pertanto che il diverso comportamento dell'acido artemisico verso la potassa caustica fondente risieda essenzialmente nel differente aggruppamento del radicale dell'acido propionico al nucleo naftolico; Infatti esaminando la formula di costituzione dell'acido artemisico in confronto a quella dell'acido santonoso, si osserva che mentre in questo la catena dell'acido propionico trovasi collegata ad un C del nucleo naftolico idrogenato (I), nell' acido artemisico la catena dell' acido propionico trovasi collegata allo stesso C, il quale però è disidrogenato (II):

([1]) Rend. accad. Lincei, 12, (1903). ([2]) Rend. accad. Lincei, 9, 113 (1904).
([3]) Questa Gazzetta, 34, II (1904).

```
        CH3                                   CH3
        |                                     |
        C    CH2                              C    CH
   HC/  \\ C /  \CH2                    HC/  \\ C /  \\CH
HO.C||    |      |CH.CH.COOH         HO.C||    |      |C.CH.COOH
     \\  C  \  //   |                     \  C//  \ //   |
        C    CH2    CH3                     C    CH     CH3
        |                                   |
        CH3                                 CH3

        I.                                    II.
```

Per conseguenza l'acido santonoso, che si può considerare come un vero derivato della tetraidro-naftalina, si scinde con l'idrato potassico fondente in p-dimetil-naftolo, acido propionico e idrogeno, secondo la seguente equazione:

```
      CH3                                                    CH3
      |                                                      |
      C    CH2                  COOH                         C    CH
 HC/  \ C /  \CH2              /                        HC/  \ C /  \\CH
HO.C||   |     |CH.CH.COOH  =  CH2   +  H2  +         HO.C||   |      |CH
     \  C //  \  /  |            \                          \  C//  \ //
      C    CH2     CH3            CH3                        C    CH
      |                                                      |
      CH3                                                    CH3
```

mentre nell'acido artemisico che è un composto disidrogenato, non può staccarsi, nelle condizioni in cui si opera, la catena dell'acido propionico, la quale subisce una parziale decomposizione, eliminando CO_2 e trasformandosi in radicale etilico secondo la seguente equazione:

```
      CH3                                        CH3
      |                                          |
      C    CH                                    C    CH
 HC/  \ C /  \\CH                           HC/  \ C /  \\CH
HO.C||   |      |C.CH.COOH  =  CO2  +     HO.C||   |      |C.C2H5
     \  C//  \ //   |                          \  C//  \ //
      C    CH      CH3                           C    CH
      |                                          |
      CH3                                        CH3
```

Etil-p-dimetil-naftolo. — La fusione con potassa per ottenere nel miglior modo il p-dimetil-etil-naftolo è stata operata impiegando gr. 1 di acido artemisico per volta, introdotto in un palloncino a fondo rotondo

della capacità di 50 cc., e aggiungendo gr. 1 di potassa caustica pura e gr. 1 di acqua distillata. Il palloncino munito di cartoccio di carta bibula, per trattenere l'acqua volgentesi col riscaldamento, venne introdctto in un bagno di lega riscaldato a 220°, e quivi mantenuto, innalzando gradatamente la temperatura del bagno sino 350°. Durante il riscaldamento fu notata prima fusione completa della massa in un liquido bruno, poscia eliminazione di acqua e quindi formazione di schiuma con svolgimento gassoso. Dopo circa dieci minuti di riscaldamento, e quando non si notò più sviluppo di gas, si tolse il palloncino dal bagno di lega; dopo raffreddamento si sciolse il contenuto in acqua e la soluzione si sottopose all'azione della corrente di CO_2.

Si ottenne un precipitato, che raccolto sopra un filtro venne sospeso in acqua e sottoposto alla distillazione in corrente di vapore. Il prodotto della distillazione, raccolto insieme col residuo ammassato nella canna del refrigerante, venne cristallizzato dall'etere, e cosisi ottenne in forma di minutissimi cristalli bianchi e lucenti. Fonde a 126°. È insolubile nell'acqua, mentre si scioglie bene in alcool, etere di petrolio, cloroformio e negli altri solventi anidri. È solubile ancora negli idrati alcalini e riprecipita per azione della CO_2. Sottoposto ad analisi ha dato risultati concordanti con la composizione dell'etil-p dimetil-naftolo:

trov. %: C 83,90 ; 84,09 ; H 8,04 ; 8,13.

per $C_{14}H_{16}O$ calc. : 84 ; 8.

Derivato metilico dell'etil-p-dimetil-naftolo. — Il derivato metilico fu ottenuto secondo le norme seguite nella preparazione del corrispondente derivato del p-dimetil-naftolo, proveniente dagli acidi santonosi. A tale uopo gr. 1 di sostanza venne disciolta in circa 25 cc. di alcool metilico puro e assoluto e la soluzione, addizionata con gr. 0,60 di sodio metallico e poscia con cc. 4 di ioduro di metile, venne riscaldata per circa 2 ore in un apparecchio a riflusso sotto la pressione di una colonna di mercurio di circa un metro. Poscia, eliminato l'eccesso di ioduro di metile e di alcool metilico per svaporamento e il residuo fu sottoposto a distillazione in corrente di vapore. Si ottenne come prodotto della distillazione una sostanza bianca fioccosa con riflessi argentei, che fu raccolta sopra un filtro e cristallizzata dall'alcool. Si presenta in laminette lanceolate. Fonde a 72°. Disseccata nel vuoto e sottoposta ad analisi diede risultati concordanti con la formula $C_{14}H_{15}O.CH_3$.

trov. %: C 84,09 ; H 8,51.

per $C_{14}H_{15}O.CH_3$ calc. : 84,11 ; 8,41.

Per assicurarmi finalmente che nella fusione dell'acido artemisico con potassa non si fosse formato acido propionico, ho sottoposto il

liquido alcalino rimasto dopo la separazione dell'etil-p-dimetil-naftolo mediante corrente di CO_2, all'identico trattamento praticato in precedenza sul derivato dell'artemisina ([4]); però dopo aggiunta di nitrato d'argento non si ottenne alcun precipitato di propionato d'argento.

Sarebbe stato opportuno completare lo studio dell'etil-p-dimetil-naftolo, preparandone, anche i derivati etilico ed acetilico, ma la deficienza del materiale di cui ho potuto disporre non me lo ha consentito.

Il differente comportamento dell'acido artemisico rispetto a quello dell'acido santonoso nel dare origine per fusione con potassa caustica ad un etil-dimetil-naftolo anzichè al dimetil naftolo, conferma in modo luminoso la formula di costituzione da me assegnata all'acido artemisico.

Catania. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

BERTOLO P. — **Sulla preparazione dell'acido destrosantonoso dalla desmotroposantonina.**

L'acido santonoso destrogiro, con potere rotatorio $(\alpha)_D$ + 74°,9 ottenuto la prima volta da Cannizzaro e Carnelutti dalla santonina, e stato preparato poscia dalla stessa sostanza per riduzione con cloruro stannoso e acido cloridrico, e susseguentemente dalla levodesmotropo santonina per riduzione con zinco e acido acetico. Dalla desmotropo-santonina che fonde a 266° e con potere rotatorio $(\alpha)_D$ +112°. non si è potuto ottenere altro acido isomero oltre quello ottenuto da Andreocci per riduzione con zinco e acido acetico, che com'è noto, a differenza della sostanza madre che l'origina, è levogiro con potere rotatorio $(\alpha)_D$ — 53°,3. Tale acido per il semplice fatto di essere originato dalla desmotropo santonina, venne denominato dall'Andreocci acido *desmotropo santonoso.*

Avendo recentemente sottoposto la desmotropo santonina all'azione dell'acido ioditrico e fosforo rosso nella speranza di ottenere l'acido biidro-artemisico, nel modo identico con cui Gucci e Grassi Cristaldi hanno operato per ottenere l'acido biidro-santinico dalla iposantonina ([1]),

([4]) Questa Gazzetta, 34, II, 4 (1904).

([1]) Questa Gazzetta, **22**, I, 23 (1892).

ho ottenuto invece una sostanza, con rendimento quasi teoretico, che nella composizione, nei caratteri, nel potere rotatorio corrisponde all'acido santonoso destrogiro, già noto, e che secondo il mio giudizio deve considerarsi come il vero *acido desmotropo santonoso,* e come tale dovrebbe d'oggi innanzi denominarsi.

L'acido destro santonoso si ottiene nel miglior modo operando nella seguente maniera:

Gr. 5 di desmotropo santonina, dal punto di fusione 260°, venne mescolata intimamente in un mortaio con grammi 5 di fosforo rosso e il miscuglio, introdotto in una bevuta, venne addizionato con grammi 100 di acido iodridico (p. eb. 127°) reso incolore con laminette di rame, e poscia riscaldato sopra un bagno maria per circa tre ore. Dopo raffreddamento, il liquido venne addizionato con soluzione di SO_2 sino a decolorazione. Il precipitato formatosi con la diluizione venne raccolto su filtro di tela alla pompa e fu lasciato in digestione con soluzione di carbonato sodico per disciogliere l'acido formatosi. La soluzione filtrata, che si presentava quasi incolora con lieve fluorescenza verde, venne trattata con acido cloridrico diluito, col quale si produsse un precipitato bianco che tosto si rapprese in massa spugnosa e friabile, che, disseccata, raggiunse il peso di grammi cinque. Si scioglie facilmente in alcool diluito e in acido acetico; e insolubile in acqua bollente. Cristallizzata dall'alcool, si presenta in bellissimi aghi lucenti bianchi, raggruppati a raggi e rifrangenti la luce, che fondono a 177°-178°. Disseccata a 105° e sottoposta all'analisi diede risultati concordanti con la formula dell'acido santonoso:

trov. %:	C 71,80, 71,97;	H 6,25, 6,06.
per $C_{15}H_{20}O_3$ calc. :	72,56;	6,06.

Il potere rotatorio è identico a quello trovato da Cannizzaro e poscia da Andreocci per l'acido destro santonoso.

Solvente	alcool assoluto
Concentrazione	gr. 2,7006 %
Lunghezza del tubo in mm. .	22
Temperatura	17
Deviazione osservata. . .	+ 4°,4
Potere rotatorio specifico . .	$(\alpha)_D$ + 74,05

Sale di bario. — Fu ottenuto disciogliendo l'acido in acqua di barite, e la soluzione limpida filtrata, saturata con CO_2 e poscia riscaldata e filtrata, venne concentrata a b. m., in una capsula. Per concentrazione si separò il sale di bario in forma di squamette translucide. mentre

il liquido assunse una lieve colorazione rosea. Raccolto e lavato con alcool e disseccato a 105°-110° venne sottoposto ad analisi:

trov. %: Ba 21,71.

per $(C_{15}H_{19}O_3)_2$ calc. : 21,71.

Etere etilico dell'acido santonoso. — Quest'etere è stato ottenuto per azione dell'acido cloridrico gassoso sulla soluzione dell'acido in alcool assoluto, seguendo le norme indicate da Cannizzaro e Carnelutti ([2]). Per distillazione dell'eccesso di alcool a pressione ridotta, si separò l'etere sotto forma di olio, che, lavato con acqua contenente carbonato sodico, si solidificò, è quindi si potè facilmente purificare per cristallizzazione dal benzolo. Fonde a 118° e presenta tutti i caratteri dell'etere etilico ottenuto dai predetti Autori, compresa anche la proprietà di produrre fosforescenza allorquando viene triturato al buio.

Pertanto non ho creduto opportuno eseguire l'analisi elementare, e solamente mi sono limitato a controllare il potere rotatorio, che concorda perfettamente con quello del corrispondente etere etilico, ottenuto per altra via:

Solvente	alcool assoluto
Concentrazione della soluzione.	gr. 2,4248 %
Lunghezza del tubo in mm. .	22
Temperatura	17
Deviazione osservata . .	+ 3°,8
Potere rotatorio specifico. .	$(\alpha)_D$ + 71.

La preparazione dell'acido destro-santonoso dalla desmotropo-santonina destrogira, ha importanza non solo per una più razionale nomenclatura degli acidi santonosi fin'ora conosciuti, ma anche potrà avere importanza per la stereoisomeria degli stessi acidi santonosi, avvalorando l'ipotesi ammessa da Andreocci, non ancora dimostrata, sulla racemia parziale dell'acido desmotropo-santonoso.

([2]) Questa Gazzetta, 12, 395.

ROLLA Luigi e FERNANDES Lorenzo. — **Ricerche sopra l'elemento di numero atomico 61: Florenzio.** - (Nota III).

In due precedenti note (1) abbiamo descritto dettagliatamente i metodi di frazionamento che ci portarono a stabilire l'esistenza dell'elemento di numero atomico 61, l'ultimo che ancora restasse ignoto nel gruppo delle terre rare.

Nella prima di queste abbiamo accennato, che le ricerche intente ad individuare questo elemento, sono state iniziate sin dal 1922 e che nel giugno del 1924 è stata rilevata la presenza dell'elemento 61 mediante gli spettri di raggi X (assorbimento della serie K). In questa epoca però il materiale che avevamo a disposizione era piccolissimo e fortemente inquinato dalla presenza di altri elementi delle terre rare; inoltre la röngtenspettrografia dimostrava una concentrazione assai esigua dell'elemento 61.

Desiderando quindi ottenere un prodotto più abbondante più puro e più ricco rispetto all'elemento in questione, iniziammo una nuova ricerca che ha portato ai resultati descritti nelle precedenti note. Contemporaneamente, desiderando non perdere la nostra priorità, avevamo inviato, in plico suggellato alla Reale Accademia dei Lincei, una nota, contenente i nostri risultati, affinchè venisse conservata negli Archivi Accademici.

Attualmente lo studio röngtenografico, eseguito dalla Sig.na Prof. Brunetti (2) sul nuovo materiale, ha portato alla sicura conferma di quanto era stato osservato due anni or sono. Abbiamo quindi dissuggellato il plico e, la nota in esso contenuta è in pubblicazione negli Atti dell'Accademia.

Poichè noi intendiamo rivendicare la nostra priorità nella scoperta dell'elemento in questione, riteniamo opportuno riportarne il testo:

(1) Questa Gazzetta. 56. (2) I dettagli della ricerca röngtenografica veranno pubblicati in una nota della Sig.na Brunetti.

Sopra un nuovo elemento: il Florenzio (numero atomico 61).

Presentata dal Socio Garbasso in plico suggellato nel giugno 1924.

Il metodo di frazionamento basato sulla formazione dei solfati doppi del tallio, che aveva dato ottimi resultati nel caso delle terre dell'ittrio ([3]) *e per la separazione del cerio* ([4]), *fu esteso agli elementi didimici.*

Si partì da 400 gr. di ossido di didimio commerciale proveniente da monazite del Brasile e contenente tutte le terre ceriche e piccole quantità di gadolinio e terre terbiche (ci fu fornito dalla ditta De Häen). Gli ossidi trasformati in solfati, furono addizionati con Tl_2SO_4 *e si ottenne un precipitato cristallino colorato in giallo per la presenza di solfato cerico. La soluzione soprastante fu cristallizzata sino ad ottenere altre 5 frazioni. Le varie cristallizzazioni furono disciolte a freddo in acqua leggermente acida per* H_2SO_4 *e cristallizzata frazionatamente.*

Durante il controllo del frazionamento, eseguito mediante gli spettri di assorbimento, abbiamo potuto osservare che le bande descritte come caratteristiche del neodimio si comportano diversamente cosicchè, man mano che le frazioni di testa si arricchivano in praseodimio, mentre due bande aumentavano d'intensità, due diventavano più deboli. Ciò fece supporre che si fosse di fronte ad un nuovo elemento che, ragionevolmente, dovrebbe appartenere al gruppo del cerio ed avere proprietà simili al neodimio e al samario.

Nel nostro caso come in altri simili, una prova diretta dell'esistenza del nuovo elemento poteva essere data da misure röngtenspettrografiche.

Dobbiamo alla cortesia della Sig.na Brunetti, che si è valsa dei mezzi sperimentali dell'Istituto di fisica di Arcetri, le spettrografie (che verranno riportate in una nota a parte) dalle quali risulta l'elemento in questione.

Per questo elemento, di numero atomico 61, noi proponiamo il nome di Florenzio (Florentium) e il simbolo Fr.

Lavoriamo attualmente sopra grandi masse di monazite allo scopo di separare questo elemento che in natura si trova in piccolissima quantità. L'essere scarso in natura spiega il resultato negativo a cui giunsero recentemente Günther e Stranski ([5]) *i quali esaminarono röngtenspettro-*

([3]) *Rolla, Cuttica e Fernandes,* questa Gazzetta, **54**. ([4]) *L. Fernandes,* questa Gazzetta, **54**. ([5]) Z. Phys. Chem. 106. 400 (1923).

graficamente le frazioni sulle quali si erano concentrati gli elementi di numero atomico compreso fra 60 e 66.

Pertanto dalle ricerche di Hudding ([6]) *potrebbe sembrare che la fluocerite lo debba forse contenere.*

Dimostrata quindi la priorità della nostra comunicazione e confermata questa mediante le nuove ricerche che hanno portato ad un materiale più puro e più ricco, col quale furono, dalla Sig.na Brunetti ottenute delle spettrografie contenenti la banda d'assorbimento K calcolata per l'elemento di numero atomico 61, noi rivendichiamo la nostra priorità e insistiamo sopra la nostra proposta che venga dato all'elemento 61 il nome di *Florenzio* e sia designato col simbolo Fr.

Firenze. — Istituto di Chimica generale. Ottobre 1926.

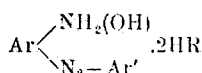
([6]) Z. anorg. allg. Chem., **122**, 195 (1922).

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

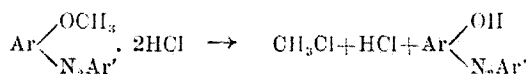
Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

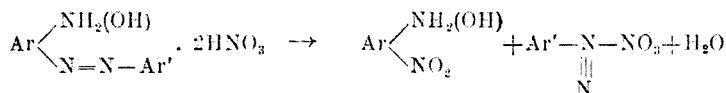
CHARRIER G. e BERETTA A. — **Complessi metallici degli orto-amino- e ortossi-azocomposti.**

Da ricerche precedenti di uno di noi (1) è noto che gli amino- e gli ossi azocomposti possono funzionare da basi biacide, formando sali con due equivalenti di acidi monobasici, che corrispondono alla formola generale :

$$Ar\begin{matrix}\diagup NH_2(OH)\\ \diagdown N_2-Ar'\end{matrix}.2HR$$

Questi sali, che sono stati studiati accuratamente, hanno presentato delle reazioni di scissione tipiche per l'azione del calore e sotto questo riguardo specialmente interessanti si sono dimostrati i cloruri ed i nitrati.

I primi si scindono in acido alogenico e azoderivato, ma quando l'idrogeno ossidrilico, ad esempio dell'ossiazoderivato, è sostituito con un alchile, dànno luogo al cloruro alchilico, all'acido cloridrico e all'ossi-azocomposto non eterificato secondo lo schema :

$$Ar\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown N_2Ar'\end{matrix}.\ 2HCl \longrightarrow CH_3Cl+HCl+Ar\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown N_2Ar'\end{matrix}$$

I secondi, cioè i nitrati, dànno luogo alla scissione che uno di noi ha chiamato *diazoscissione* e che risulta generale per gli amino e gli ossi-azocomposti. Il nitrogruppo scaccia l'azogruppo dell'azoderivato con formazione di un nitrofenolo o di una nitroamina e del nitrato di un arildiazonio :

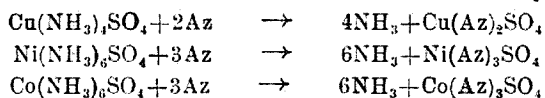
$$Ar\begin{matrix}\diagup NH_2(OH)\\ \diagdown N=N-Ar'\end{matrix}.\ 2HNO_3 \longrightarrow Ar\begin{matrix}\diagup NH_2(OH)\\ \diagdown NO_2\end{matrix}+Ar'-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-NO_3+H_2O$$

La proprietà di comportarsi come basi biacide degli ortoamino- e ortossi azocomposti viene ora confermata dall'esistenza messa in luce

(1) Questa Gazzetta, 43, II, 148 (1913); 44, II, 503 (1914).

da noi di complessi metallici in cui gli o-amino- e gli o-ossi-azocomposti derivanti dalla β-naftilamina e dal β naftolo funzionano coordinativamente da bivalenti come le diamine.

Tali complessi metallici vennero ottenuti semplicemente per azione degli ammoniacati metallici corrispondenti in soluzione acquosa sulla soluzione alcoolica degli azocomposti.

Si poteva prevedere che la loro formazione decorresse secondo gli schemi:

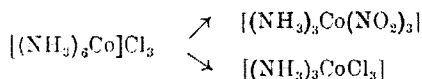
$$Cu(NH_3)_4SO_4+2Az \rightarrow 4NH_3+Cu(Az)_2SO_4$$
$$Ni(NH_3)_6SO_4+3Az \rightarrow 6NH_3+Ni(Az)_3SO_4$$
$$Co(NH_3)_6SO_4+3Az \rightarrow 6NH_3+Co(Az)_3SO_4$$

in cui Az rappresenta una molecola di azocomposto.

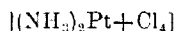
Invece l'analisi dei composti che si formano dimostrò prima di tutto che non contengono l'anione SO_4 e che corrispondono poi tutti al tipo generale $Me(Az)_2$, nei quali perciò apparentemente tanto il rame che il nichel come il cobalto funzionano coordinativamente da tetravalenti.

I complessi degli arilazo-β-naftoli e delle arilazo-β-naftilamine qui descritti, non sono ionizzabili, sono stabili di fronte all'acqua e agli alcali, mentre si scindono cogli acidi diluiti nel catione metallico e nell'azocomposto da cui derivano.

E' perciò verosimile che gli azocomposti corrispondenti possano contemporaneamente alla loro funzione basica esercitare con una parte della molecola (questo è evidente cogli ossiazocomposti che contengono accanto all'azogruppo basico l'ossidrile fenolico acido) un'azione elettrochimica negativa tanto da sostituirsi all'anione SO_4''.

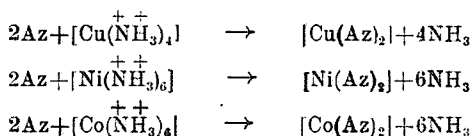
I complessi metallici degli arilazo-β-naftoli e delle arilazo-β-naftilamine descritti sarebbero perciò da porsi accanto ai complessi elettricamente neutri che risultano ad esempio dai sali di esammin-cobalto per sostituzione di tre molecole di ammoniaca con tre gruppi monovalenti elettronegativi NO_2 oppure Cl:

$$[(NH_3)_6Co]Cl_3 \begin{array}{l} \nearrow [(NH_3)_3Co(NO_2)_3] \\ \searrow [(NH_3)_3CoCl_3] \end{array}$$

Tali complessi non sono elettroliti perchè risultano elettricamente neutri per compensazione di cariche nella sfera interna molecolare. Nelle stesse condizioni si trova e perciò manifesta uguale comportamento il cloruro di platinidiammina:

$$[(NH_3)_2Pt+Cl_4]$$

La formazione dei complessi metallici descritti in questa nota deve dunque decorrere secondo gli schemi seguenti:

$$2Az + [\overset{++}{Cu(NH_3)_4}] \rightarrow [Cu(Az)_2] + 4NH_3$$

$$2Az + [\overset{++}{Ni(NH_3)_6}] \rightarrow [Ni(Az)_2] + 6NH_3$$

$$2Az + [\overset{++}{Co(NH_3)_6}] \rightarrow [Co(Az)_2] + 6NH_3$$

L'eliminazione di due cariche elettriche positive in queste reazioni può venir spiegata colla neutralizzazione nel complesso interno molecolare esercitata dalle due molecole dell'azocomposto introdottesi a sostituire l'ammoniaca.

Dobbiamo considerare i composti metallici degli o-aminoazocomposti come i prodotti intermedi nell'ossidazione di questi a triazoli col metodo degli ammoniacati metallici ([2]).

Infatti con tutta facilità (specialmente quelli ramici) per azione del calore sia da soli che in presenza di solventi, si trasformano nei triazoli corrispondenti, mentre trattati cogli acidi diluiti ridanno gli o-amino-azocomposti da cui provengono.

Trattati a caldo cogli alcali dimostrano grande stabilità, mentre cogli acidi minerali concentrati subiscono la diazoscissione, sviluppando azoto e formando probabilmente un miscuglio di fenoli e di 2-amino-1-naftolo ([3]).

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con Pappoff Isacco)

Complessi ramici.

Cupridifenilazo-β-naftilamina Cu $[C_{10}H_6(N_2C_6H_5)NH_2]_2$. — Aggiungendo ad una soluzione di gr. 11,25 di fenilazo-β-naftilamina in 250 cc. di alcool a 95° una soluzione di solfato di cupriammoniaca ottenuta trattando gr. 62,5 di $CuSO_4.5H_2O$ con 60 cc. di acqua e 100 cc. di NH_3 al 25 %, si ottiene un precipitato di color rosso mattone. Riscaldando all'ebollizione dopo circa mezz'ora di riscaldamento si separano i cristalli del complesso di color rosso mattone con lucentezza metallica,

([2]) *Kalle, Patentanm*, K. 60493, IV, 12; *Schmidt* e *Hagenböcker*, Ber., **54**, 2191, 2201 (1921). ([3]) Questa Gazzetta, **46**, II, 9 (1916).

che si raccolgono a pompa filtrando il prodotto della reazione ancora bollente, si lavano con ammoniaca al 10 % sino a che il filtrato passa incoloro e quindi con acqua distillata sino a scomparsa della reazione alcalina e poi si seccano. Dopo essicamento si bollono con alcool, si raccolgono dall'alcool bollente e si lavano ancora ripetutamente collo stesso solvente.

Si ottiene così la cupridifenilazo-β naftilamina sotto forma di finissimi aghetti di color rosso rame lucente che si fondono verso 130°, ma non nettamente, variando assai il punto di fusione a seconda della velocità e del modo del riscaldamento.

trov. %: Cu 11,15 11,32; N 15,20.
per $C_{32}H_{26}N_6Cu$ calc. : 11,40 15,06.

Solubile in benzolo bollente con colorazione violetta, è insolubile in acqua e in alcool etilico. In acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa.

La cupridifenilazo-β-naftilamina riscaldata da sola verso 250° si trasforma in 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo, che cristallizzato dall'alcool si fonde a 107-108°. La stessa trasformazione avviene per ebollizione prolungata (otto ore) con alcool etilico, più rapidamente per ebollizione con acido acetico glaciale.

Trattata con acido cloridrico diluito si scinde in cloruro ramico e fenilazo-β-naftilamina, che cristallizzata dall'alcool si fonde a 102°. Per ottenere la separazione del catione ramico dal complesso si può anche sciogliere la cupridifenilazo-β-naftilamina in acido solforico concentrata e gettare la soluzione rossa così ottenuta sul ghiaccio pesto: così operando si ha il rame in soluzione come ione ramico e la fenilazo-β-naftilamina sotto forma di precipitato giallo rosso.

Trattando la cupridifenilazo-β-naftilamina con acido cloridrico concentrato bollente si ha vivo sviluppo di azoto e si ottiene una resina di color giallo-rossiccio che distillata con vapore fornisce un distillato contenente fenoli. Questa reazione non venne più oltre studiata, ma il suo carattere la fa indubbiamente considerare come una diazoscissione.

Cupridi-o-tolilazo-β-naftilamina Cu $[C_{10}H_6(N_2(1)C_6H_4(2)CH_3)NH_2]_2$. — Questo composto si separa immediatamente per trattamento della soluzione alcoolica della ortotolilazo-β-naftilamina col solfato di cupriammonio nelle condizioni precedentemenie descritte, ed è sufficiente un riscaldamento di 5-10 minuti a bagnomaria per completarne la formazione. Costituisce fogliette sottilissime di un bel rosso rame lucente, che si scompongono prima di fondersi nettamente.

trov. %: Cu 10,45.
per $C_{34}H_{30}N_6Cu$ calc. : 10,86.

Il complesso ramico della ortotolilazo-β-naftilamina è molto meno stabile di quello della fenilazo-β-naftilamina; molto rapidamente per riscaldamento con alcool od acido acetico glaciale fornisce il triazolo corrispondente, il 2-N-o-tolil,α,β-naftotriazolo, che si fonde a 96°.

La cupri-di-o-tolilazo-β-naftilamina, trattata con acido cloridrico diluito o sciolta in acido solforico concentrato, si scinde nel catione ramico e in o-tolilazo-β-naftilamina, che cristallizzata dall'alcool si fonde a 125-126°.

Cupri-difenilazo-β-naftolo Cu $[C_{10}H_6(N_2C_6H_5)OH]_2$. — Operando nelle stesse condizioni descritte precedentemente con una soluzione alcoolica di fenilazo-β-naftolo, si ottiene un precipitato cristallino di color rosso mattone, che lavato prima con ammoniaca diluita sino a eliminazione del rame, poi con acqua distillata e bollito quindi con alcool, costituisce una sostanza di color rosso mattone cupo, che si fonde non nettamente verso 278°.

trov. %: Cu 11,22; N 9,91.

per $C_{32}H_{24}N_4O_2$ Cu calc. : 11,36; 10,00.

Il cupri-di-fenilazo-β-naftolo riscaldato con acido cloridrico diluito si scinde in catione ramico e in fenilazo-β-naftolo.

Cupri-di-p-tolilazo-β-naftolo Cu $[C_{10}H_6(N_2(1)C_6H_4(4)CH_3)OH]_2$. — Questo composto si ottiene in modo analogo al precedente e purificato nello stesso modo forma una polvere cristallina di color rosso mattone scuro, che si fonde decomponendosi parzialmente verso 285-290°.

trov. %: Cu 10,58.

per $C_{34}H_{28}N_4O_2Cu$ calc. : 10,82.

Trattato con acido cloridrico diluito forma cloruro ramico e p-tolilazo-β-naftolo.

Complessi nichelosi.

Nichelo-di-fenilazo-β-naftilamina Ni $[C_{10}H_6(N_2C_6H_5)NH_2]_2$. — Aggiungendo ad una sospensione fredda di gr. 11,25 di fenilazo-β-naftilamina in 200 cc. di alcool una soluzione di gr. 57 di solfato niceloso in 100 cc. di NH_3 al 25 % e 60 cc. di acqua, si ottiene una massa di color mattone che dopo qualche tempo già a freddo comincia a diventare verde. Si riscalda su b.m. bollente sino a che la massa è diventata completamente verde: a questo punto si filtra bollente, si lava con soluzione concentrata di ammoniaca sino a che il filtrato non contiene più nichel, quindi con alcool e acqua bollente. Seccato è costituito da fogliette cristalline di color verde cupo brillante, fusibili con decomposizione tra 260 e 265°.

trov. %: Ni 10,20, 10,45; N 15,43.

per $C_{32}H_{26}N_6Ni$ calc. : 10,62; 15,19.

La nichelo-di-fenilazo-β-naftilamina trattata con acido cloridrico diluito a caldo si scinde in cloruro nicheloso e in fenilazo-β-naftilamina mentre è stabilissima di fronte all'acqua e alle soluzione degli alcali caustici anche concentrate.

Nichelo-di-fenilazo-β-naftolo Ni $[C_{10}H_6(N_2C_6H_5OH]_2$. — Trattando nelle stesse condizioni descritte a proposito del complesso nicheloso precedente una soluzione alcoolica di fenilazo-β-naftolo coll'ammoniacato nicheloso, si ha dapprima un precipitato di color verde bruno, che dopo riscaldamento di mezz'ora su bagno maria bollente diventa di color verde cupo brillante. Purificandolo come il complesso precedente si ottiene sottoforma di una polvere cristallina verde brillante, che si decompone prima di fondere.

trov. %: Ni 10,37.
per $C_{32}H_{24}N_4O_2Ni$ calc. : 10,58.

Coll'acido cloridrico diluito a caldo si scinde in cloruro nicheloso e fenilazo-β-naftolo.

Nichelo-di-p-tolilazo-β-naftolo Ni $[C_{10}H_6(N_2(1)C_6H_4(4)CH_3)OH]_2$. — Si forma nelle stesse condizioni del complesso precedente dal p-toliazo-β-naftolo e costituisce una polvere microcristallina di color verde bruno scuro.

trov. %: Ni 9,88.
per $C_{34}H_{28}N_4O_2Ni$ calc. : 10,07.

Per trattamento con acido cloridrico diluito forma cloruro nicheloso e p-tolilazo-β-naftolo.

Complessi cobaltosi.

Cobalto-di-fenilazo-β-naftilamina Co $[C_{10}H_6(N_2C_6H_5)NH_2]_2$. — Aggiungendo a freddo una soluzione di gr. 14,2 di solfato cobaltoso in 25 cc. di ammoniaca al 25 % e 15 cc. di acqua ad una sospensione di 2,5 gr. di fenilazo-β-naftilamina in 50 cc. di alcool e agitando energicamente, si inizia subito la formazione del complesso, che si completa con un riscaldamento di un quarto d'ora a bagno-maria. Lavandolo e purificandolo nel modo solito si ha sotto forma di una massa cristallina di color bruno scuro a nero, che riscaldata comincia a contrarsi verso 215-220° per fondersi completamente verso 265°.

trov. %: Co 10,61 ; N 15,34.
per $C_{32}H_{26}N_6Co$ calc. : 10,84 ; 15,18.

Cogli acidi diluiti a caldo si scinde in sali cobaltosl e in fenilazo-β-naftilamina.

Cobalto-di-fenilazo-β-naftolo Co $[C_{10}H_6(N_2C_6H_5)OH]_2$. — Ottenuto per azione di una soluzione ammoniacale di solfato cobaltoso sulla soluzione alcoolica di fenilazo-β-naftolo forma piccoli cristalli aghiformi, di color rosso bruno cupo, che si decompongono prima di fondere.

trov. %: Co 10,31.

per $C_{32}H_{24}N_4O_2Co$ calc. : 10,63.

Analogamente ai complessi precedentemente descritti si scinde cogli acidi diluiti in sali cobaltosi e in fenilazo-β-naftolo.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale.

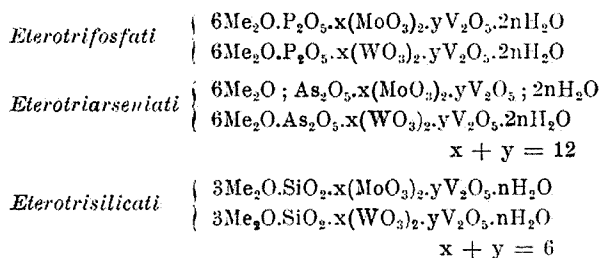
CANNERI G. — Eterotriacidi ed eterotrisali. - Nota IV.

Ai risultati di alcune mie precedenti ricerche su gli eterotrisali ritengo opportuno aggiungere i dati di fatto che ho potuto assodare più recentemente che permettono di considerare da un punto di vista più generale di quanto non fosse finora quella categoria di composti contenenti tre o più di tre radicali acidi differenti. Questi dati di fatto mi sembrano degni di rilievo anche perchè servono di non trascurabile appoggio alla interpretazione della loro costituzione che, pur essendo del tutto ipotetica, trova la sua giustificazione nelle considerazioni che verrò esponendo.

Dei composti a tre radicali acidi differenti, sufficientemente studiati, si conoscono le seguenti serie:

Eterotrifosfati
$$6Me_2O.P_2O_5.x(MoO_3)_2.yV_2O_5.2nH_2O$$
$$6Me_2O.P_2O_5.x(WO_3)_2.yV_2O_5.2nH_2O$$

Eterotriarseniati
$$6Me_2O\ ;\ As_2O_5.x(MoO_3)_2.yV_2O_5\ ;\ 2nH_2O$$
$$6Me_2O.As_2O_5.x(WO_3)_2.yV_2O_5.2nH_2O$$
$$x + y = 12$$

Eterotrisilicati
$$3Me_2O.SiO_2.x(MoO_3)_2.yV_2O_5.nH_2O$$
$$3Me_2O.SiO_2.x(WO_3)_2.yV_2O_5.nH_2O$$
$$x + y = 6$$

I molibdovanadiofosfati e i molibdovanadioarseniati sono stati descritti per la prima volta da Gibbs [1]. I volframovanadiofosfati e i cor-

[1] Amer. Chem. Journ., 5, 395 (1883).

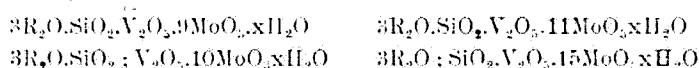
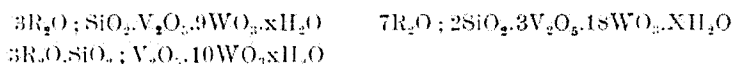
rispondenti arseniati da Rogers ([2]) e da me ([3]). I silicosali sono stati accuratamente studiati da Friedheim ([4]) e collaboratori. Gibbs e Rogers assegnano ai prodotti analizzati dalle formole brute senza indagare della natura di tali individui chimici. Friedheim, nelle sue ricerche accurate, sui silicotrisali ritiene di poter riferire i composti ottenuti alle seguenti formole generali:

$3R_2O.SiO_2.V_2O_5.9MoO_3.xH_2O$ $\quad$ $3R_2O.SiO_2.V_2O_5.11MoO_3xH_2O$

$3R_2O.SiO_2;V_2O_5.10MoO_3xH_2O$ $\quad$ $3R_2O;SiO_2.V_2O_5.15MoO_3xH_2O$

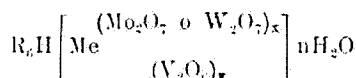
e per i volframati:

$3R_2O;SiO_2.V_2O_5.9WO_3.xH_2O$ $\quad$ $7R_2O;2SiO_2.3V_2O_5.18WO_3.XH_2O$

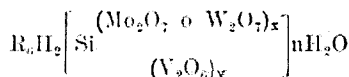
$3R_2O.SiO_2;V_2O_5.10WO_3xH_2O$

dove $R = K; NH_4, {}^1/_2 Ba$.

Neppure Friedheim assegna ai sali da lui preparati delle formole di costituzione.

Rosenheim riprendendo, in seguito, in esame i risultati dei precedenti Autori ha esteso anche a questa classe di composti la teoria della coordinazione del Werner facendo l'ipotesi che uno dei tre radicali acidi costituisca il nucleo centrale di un eteropolianione. Così per i composti del fosforo e dell'arsenico la formola di costituzione da assegnarsi all'eteropolianione sarebbe:

$$R_6H\left[Me\begin{matrix}(Mo_2O_7 \text{ o } W_2O_7)_x\\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]nH_2O$$

dove R è una base monovalente.

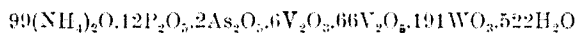
I coefficienti x ed y, dei radicali ossigenati bivalenti, sarebbero entro certi limiti, vicendevolmente sostituibili ma la loro somma non dovrebbe essere nè superiore nè inferiore a 6. L'eteropolianione sarebbe perciò eptabasico essendo soddisfatta la condizione che la basicità dell'acido sia uguale alla somma delle valenze dei radicali coordinati meno la valenza dell'atomo centrale. La costituzione degli eterotrisilicati sarebbe analogamente:

$$R_6H_2\left[Si\begin{matrix}(Mo_2O_7 \text{ o } W_2O_7)_x\\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]nH_2O$$

([2]) Amer. Chem. Journ., **25**, 298 (1903). ([3]) Questa Gazzetta, **53**, 773 (1923) 55, 883 (1925), in corso di stampa. ([4]) Ber., **33**, 1611 (1900); **35**, 3242 (1902).

Effettivamente solo un'esigua minoranza degli individui chimici descritti dai diversi Autori può rappresentarsi mediante gli schemi proposti da Rosenheim. Nella grande maggioranza dei casi i risultati analitici non permettono alcuna deduzione logica sulla natura di tali combinazioni che appaiono straordinariamente complicate. L'ipotesi di Rosenheim può sembrare perciò, in contrasto coi risultati dell'esperienza altrui ma l'antitesi è solo apparente se tali risultati vengono interpretati un po' diversamente da quanto hanno fatto finora gli sperimentatori che mi hanno preceduto.

Dalle mie ricerche sugli eterotrisali, per il dettaglio delle quali rimando alle note relative, si rileva che la composizione dei cristalli che si separono dalle soluzioni contenenti i costituenti degli eterotrisali vari al variare della soluzione in modo continuo. Si ottengono così, nei due casi, due serie di cristalli misti la cui composizione va variando in modo continuo a fianco del colore e delle altre proprietà fisiche. L'abito cristallino si mantiene invece inalterato anche per profonde variazioni della composizione chimica. Riservandomi di compiere le misure cristallografiche, a conferma della mia ipotesi, supposi che i diversi individui chimici appartenenti agli eterotrifosfati e quelli appartenenti agli eterotriarseniati dovessero considerarsi come due serie continue di cristalli misti.

Lo studio cristallografico ha effettivamente confermato quanto avevo dedotto dalla ricerca chimica. Ho potuto inoltre constatare che l'isomorfismo più completo lega tra di loro le due serie che si mescolano in tutte le proporzioni in una serie continua di cristalli misti contenenti quattro radicali acidi ossigenati differenti. I cristalli misti che si ottengono hanno abito cristallino identico a quello dei costituenti. Ma l'isomorfismo non è soltanto limitato alle due serie da me sistematicamente studiate poichè è possibile sostituire parzialmente il volframio col molibdeno ed ottenere cristalli misti contenenti i cinque radicali acidi corrispondenti agli elementi: P, As, Mo, W, V. È facile quindi rendersi ragione della straordinaria complicanza che assumono le formole brute dedotte dall'analisi. Cito, a questo proposito, il composto che viene riportato da Rosenheim nel capitolo « Eteropoli acidi » per il trattato di chimica inorganica di Abegg e Auerbach [5]:

$$99(NH_4)_2O.12P_2O_5.2As_2O_5.6V_2O_3.66V_2O_5.191WO_3.522H_2O$$

Nè devesi far colpa all'Autore che l'ha ottenuto per il fatto di avergli attribuita una formola perchè la straordinaria attitudine che

(5) Handbuch d. anorg. chem., Vol. IV, Parte I, p. 1038.

hanno queste sostanze a cristallizzare non lascia mai in dubbio lo sperimentatore sulla omogeneità del prodotto separatosi.

Nella parte sperimentale sono riportate le analisi dei cristalli misti contenenti quattro o cinque radicali acidi. È superfluo aggiungere che l'abito cristallino è, in tutti i casi lo stesso. Il Sig. Francesco Rodolico che ha esaminato ([6]) quasi tutti i prodotti cristallini di cui sono venuto in possesso durante le ricerche su queste sostanze mi ha riferito, alla fine dello studio, quanto segue:

« I cristalli appartengono al sistema tetragonale. Ciò si deduce più dalle proprietà ottiche che non da quelle geometriche poichè gli angoli sono vicinissimi a quelli del sistema monometrico.

Le forme presenti sono:

$$\{111\}, \{100\}, \{001\}$$

nelle combinazioni:

1) $\{111\}, \{001\}$

2) $\{111\}, \{100\}, \{001\}$

Il vario sviluppo delle facce fa sì che i cristalli si presentino ora di aspetto monometrico, ora tetragonale, ora romboedrico. Non mi sembra il caso di calcolare le costanti di ciascuno individuo data, ripeto, la grande vicinanza degli angoli con quelli richiesti dal sistema monometrico. Tuttavia le divergenze dei valori monometrici, come avrò occasione di far rilevare altrove, non hanno lo stesso senso nei termini estremi delle due serie: eterotrifosfati ed eterotriarseniati. Ciò rivela una tendenza a differire in modo diverso nei due casi dalla simmetria monometrica. In altre parole il valore di C per i due cristalli corrispondenti più ricchi di vanadio, contenenti l'uno il fosforo, l'altro l'arsenico, tende verso un valore minore di I e per quelli sempre corrispondenti, ma ricchi di volframio verso un valore maggiore dell'unità. La qual cosa è dimostrata dalle costanti che potrebbero calcolarsi in base alle medie dei migliori valori e che porterebbero ai seguenti numeri:

Composizione centesimale	Costante cristallografica
WO_3 40,06; V_2O_5 32,86; P 1,35; NH_3 4,48; H_2O 18,6	a : c = 1 : 0,9932
WO_3 64,22; V_2O_5 12,09; P 1,16; NH_3 3,48; H_2O 15,9	a : c = 1 : 1,0011
WO_3 40,26; V_2O_5 31,6; As 3,01; NH_3 4,31; H_2O 18,6	a : c = 1 : 0,9994
WO_3 63,28; V_2O_5 13,06; As 2,81; NH_3 3,86; H_2O 15,6	a : c = 1 : 1,0011

([6]) Le misure cristallografiche sono state eseguite nel Laboratorio di Mineralogia di questa R. Università.

I Cristalli sono sempre intensamente colorati e non si prestano a ricerche ottiche. Si può in ogni modo, stabilire con sicurezza che essi sono birifrangenti uniassici con birifrazione non molto elevata e carattere positivo.

I cristalli dei composti a 4 e 5 costituenti cioè P, As, W, V e P, As, W, Mo, V presentano una perfetta analogia geometrica e fisica con quelli sopra descritti ».

Che gli eterotrifosfati e gli arseniati corrispondenti costituiscano, con molta probabilità, due serie continue di cristalli misti si può anche rilevare dai valori della densità dei cristalli ordinati secondo la composizione crescente e decrescente rispetto ai due costituenti W e V che subiscono le maggiori variazioni nella composizione.

Composizione					Colore	Densità a 13,5° in benzolo
NH_3	WO_3	V_2O_5	P	H_2O		
3,48	64.2	12,1	1,16	14,9	rosso arancio	3,448
3,64	58,2	16,8	1,14	15,4	rosso rubino	3,421
3,92	51,2	22,6	1,22	17,3	rosso sangue	3,386
4,02	47,2	26,1	1,31	17,8	rosso vinaccia	3,328
4,31	44,8	28,2	1,33	18,3	rosso bruno	3,282
4,42	42,1	31,1	1,36	18.4	bruno	3,116
4,48	40,1	32,9	1,35	18,6	nero piceo	3,052

Composizione					Colore	Densità a 13,5° in benzolo
NH_3	WO_3	V_2O_5	As	H_2O		
3.73	60,2	16.7	2.8	14,8	rosso arancio	3.436
3,92	54.6	18.5	2,78	16,1	rosso rubino	3,412
3,97	51 2	21.8	3.16	16,7	rosso sangue	3,391
4,42	45,6	25,4	2,98	18,3	rosso vinaccia	3,311
4.36	43.3	27,1	3.12	17,9	rosso bruno	3,276
4,26	41,8	28,8	3,18	18,5	bruno	3,109
4,31	40,3	31,6	3,01	18.7	nero piceo	3,071

Non mi pare, perciò, dopo quanto ho esposto, che si possa dubitare della natura di cristalli misti della grande maggioranza dei composti riportati nella letteratura degli eteropolisali costituiti da tre o più radicali acidi.

Rimane da stabilire quali siano gli individui che concorrono alla loro formazione e che sono capaci di mescolarsi tra di loro in tutte le

proporzioni a dare le più svariate e complicate composizioni di miscugli. Sono questi individui delle specie chimiche semplici o sono, alla loro volta, aggruppamenti di differenti radicali dotati di una certa complessità molecolare? Sono in altre parole, i fosfati, gli arseniati, i volframati, i vanadati, più o meno acidi, che si mescolano tra di loro in determinati rapporti, oppure la miscibilità avviene tra nuclei risultanti nell'entrata in giuoco di forze di coordinazione e quindi dotati di rimarchevole complessità molecolare?

Per le seguenti considerazioni mi pare che si possa escludere l'ipotesi di miscibilità tra i costituenti più semplici degli eteropoliacidi. Non si può escludere a priori la possibilità di miscuglio solido tra polimolibdati e polivolframati che anzi è prevedibile negli individui a costituzione chimica analoga. Non è prevedibile la formazione di cristalli misti da una soluzione acidificata contenente molibdato e volframato poichè l'azione polimerizzante dell'acido si esplica in modo diverso nei riguardi dei due radicali acidi.

Basterà, a questo riguardo, consultare il lavoro recentissimo di Fernandes [7] che ha potuto preparare, per questa via, una serie numerosa di composti definiti tra molibdati e volframati. Devesi, inoltre, considerare che i polimolibdati e i polivolframati sono dotati di bassa simmetria e cristallizzati, il più delle volte, nel sistema monoclino o triclino [8]. Anche i polivanadati sono caratterizzati da una simmetria rudimentale [9]. Quanto ai fosfati e arseniati essi entrano sempre per quantità così lievi nella composizione del cristallo che non possono esercitare, come tali, un'influenza preponderante sull'abito cristallino. Esclusa così l'ipotesi che l'isomorfismo abbia luogo tra i costituenti più semplici degli eteropoliacidi rimane stabilito che la miscibilità avvenga tra individui chimici di una certa complessità molecolare. Rimane ora da vedere quale delle forme di combinazione abbracci in uno schema generale tutti i composti menzionati in questa nota e rende ragione dei fatti messi in rilievo.

Degli elementi che concorrono alla formazione degli eteropoliacidi presi da me in esame solo ad alcuni è da attribuirsi il potere coordinante necessario alla genesi di composti di ordine superiore. Il molibdeno, il volframio ed il vanadio entrano nella costituzione degli eteropoliacidi solo come radicali ossigenati legati ad un atomo centrale, ciò si deduce del resto, facilmente dalle proprietà delle soluzioni degli

[7] Questa Gazzetta (in corso di stampa). [8] *P. Groth*, Chemische Kristall.. Parte II, pp. 598 e segg. [9] *P. Groth*, Chemische Kristall., Parte II, pp. 850 e segg.

eteropoliacidi stessi. Sono, invece, il fosforo e l'arsenico che presiedono alla formazione di nuclei coordinati e che costituiscono i centri di coordinazione. Non esiste ormai alcun dubbio sulla natura degli acidi fosfomolibdico, fosfovolframico e sui corrispondenti composti dell'arsenico. Il vanadio combinandosi con l'acido molibdico o volframico dà eteropoliacidi che non hanno nulla di comune coi corrispondenti composti del fosforo e dell'arsenico perchè i molibdo e i volframovanadati sono da considerarsi come derivati dell'acido acquico i cui atomi di ossigeno, legati all'idrogeno, atomo centrale, sono sostituili da radicali bivalenti Mo_2O_7 e V_2O_6 o W_2O_7 e V_2O_6. Anche l'abito cristallino dei molibdo e volframovanadati non ha nulla di comune con quello degli eterodiacidi del fosforo e dell'arsenico nè con quello degli eteropoliacidi costituiti da tre o più radicali.

Nella soluzione acida contenente acido fosforico od arsenico, molibdati, volframati e vanadati possono dunque esistere in equilibrio gli joni corrispondenti agli acidi fosfo o arsenomolibdico, fosfo o arsenovolframico, molibdovanadoacquico, volframovanadoaquico, fosfo o arsenovanadico. Considerando il caso più semplice nel quale siano presenti solo tre radicali acidi, fosforico, volframico, vanadico possono prendere origine gli aggruppamenti binari corrispondenti ai fosfovolframati, fosfovanadati, volframovanadati e aggruppamenti ternari che potremo chiamare fosfovolframovanadati. Nel primo caso occorrerebbe ammettere che la solubilità allo stato solido abbia luogo tra i fosfovolframati i fosfovanadati e i volframovanadoacquati. Intanto si può escludere che alla formazione di cristalli misti concorrano i volframovanadati perchè ciò non sarebbe in accordo con le variazioni molto piccole del contenuto in fosforo dei diversi miscugli isomorfi. È chiaro che passando dai miscugli molto ricchi di volframovanadati a quelli poveri la variazione del contenuto in fosforo dovrebbe oscillare entro limiti molto più estesi di quanto non si verifichi.

Effettivamente l'acido come i sali 12-fosfovolframici sono capaci di cristallizzare con 28 molecole di acqua in forme pseudomonometriche che, come vedremo tra breve, sono paragonabili a quelle riscontrate da me negli eterotriacidi ed eterotrisali. Non hanno però alcun carattere comune ai fosfovolframati i fosfovanadati cui manca completamente l'attitudine a cristallizzare in forme ben sviluppate. Mi pare perciò che nessuna delle condizioni necessarie per giustificare un caso così generale di isomorfismo venga soddisfatta attribuendo all'acido 12-fosfovolframico 28 idrato la proprietà di sciogliere allo stato solido l'acido fosfovanadico. Ciò che, del resto, non giustificherebbe la possibilità di ottenere miscele isomorfe nelle quali predomina l'aggruppamento del-

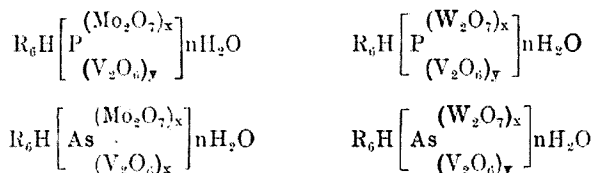
l'acido vanadico senza che per nulla venga a modificarsi l'abito cristallino.

Come si vede neppure l'ipotesi che la simmetria cristallografica nei composti a tre o più radicali acidi debba attribuirsi ad una delle forme di combinazione binaria già note, soddisfa a nessuna delle condizioni necessarie dell'isomorfismo. Effettivamente solo una ipotetica costituzione molecolare fondata sopra la teoria della coordinazione rende conto abbastanza bene dei rapporti di isomorfismo tra le diverse serie dei composti costituiti da tre radicali acidi mentre gli stessi rapporti di simmetria, in armonia col principio di Mitscherlisch, costituiscono la prova dell'analogia strutturale. Attribuendo ogni potere coordinativo, come prima ho accennato, all'elemento metalloidico Rosenheim propone per i silicomolibdovanadati di Friedheim gli schemi costitutivi seguenti:

$$R_6H_2\left[Si\begin{matrix}(Mo_2O_7)_x\\ \\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]NH_2O \qquad R_6H_2\left[Si\begin{matrix}(W_2O_7)_x\\ \\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]nH_2O$$

Analogamente il fosforo e l'arsenico costituiscono l'atomo centrale dei seguenti eteropolianioni:

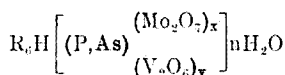
$$R_6H\left[P\begin{matrix}(Mo_2O_7)_x\\ \\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]nH_2O \qquad R_6H\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_x\\ \\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]nH_2O$$

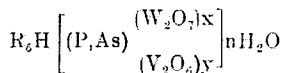
$$R_6H\left[As\begin{matrix}(Mo_2O_7)_x\\ \\(V_2O_6)_x\end{matrix}\right]nH_2O \qquad R_6H\left[As\begin{matrix}(W_2O_7)_x\\ \\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]nH_2O$$

La ipotesi che la struttura molecolare di questa classe di eteropoliacidi debba verosimilmente corrispondere a questi schemi si fonda essenzialmente sul fatto rimarchevole che, per quanto si operi in presenza di un forte eccesso del costituente metalloidico rispetto agli altri, il contenuto di fosforo o di arsenico nei cristalli separantisi non supera mai il limite determinato in base agli schemi stessi. Mentre d'altra parte, è all'arbitrio dello sperimentatore far variare la composizione dei cristalli rispetto agli altri due radicali acidi, con opportune variazioni di concentrazione nell'acqua madre. I metodi di indagine che finora hanno fornito risultati assai soddisfacenti nella dimostrazione di formole strutturali degli eteropoliacidi sono quelli di sostituzione. Sostituendo l'atomo metallico monovalente con altri elementi mediante scambio nelle soluzioni acquose si può avere un'idea della costituzione di queste sostanze.

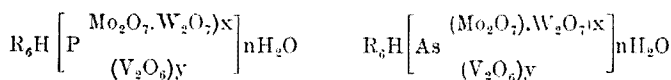
Dopo avere ottenuti i sali di bario dai sali di ammonio, per doppia decomposizione, precipitando la base con acido solforico sono riuscito ad ottenere alcuni eterotriacidi liberi l'esistenza dei quali costituisce la prova inconfutabile del grado di complessità che si accorda con gli schemi costitutivi proposti. Questi eterotriacidi liberi sono cristallizzati in belle forme tetragonali, molto sviluppate, del tutto simili a quelle dei sali corrispondenti. Le composizioni centesimali e l'abito cristallino fanno supporre che, in analogia a quanto avviene nei sali, i capistipiti delle serie fondamentali degli eteropoliacidi liberi siano miscibili allo stato solido tra di loro. Analogamente si possono rappresentare tali capostipiti con gli schemi generali seguenti:

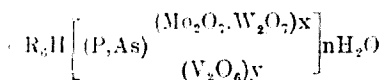
$$H_7\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_x\\ \\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]nH_2O \qquad H_7\left[\begin{matrix}(W_2O_7)_x\\As\\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]nH_2O$$

Se ora si considera che la rappresentazione ipotetica corrisponda verosimilmente alla costituzione molecolare è facile rendersi ragione delle relazioni d'isomorfismo tra le diverse serie degli eterotricomposti. L'analogia di costituzione chimica, non espressa dalle formole brute, assieme alla somiglianza di forma cristallina diventa la ragione stessa dell'isomorfismo. Di conseguenza i composti contenenti più di tre radicali acidi differenti, alcuni dei quali riportati nella letteratura con le più strane fermole brute, e quelli descritti in questa nota debbono considerarsi quali miscugli isomoformi di eterotricomposti più semplici. Così i cristalli contenenti i radicali degli acidi fosforico, arsenico, molibdico vanadico, appartengono alle serie di miscele isomorfe che si ottengono dalla reciproca solubilità tra fosfomolibdovanadati e arsenomolibdovanadati:

$$R_6H\left[(P,As)\begin{matrix}(Mo_2O_7)_x\\ \\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]nH_2O$$

Analogamente per quelli contenenti l'acido volframico in sostituzione del molibdico:

$$R_6H\left[(P,As)\begin{matrix}(W_2O_7)x\\ \\(V_2O_6)y\end{matrix}\right]nH_2O$$

D'altra parte i cristalli misti:

$$R_6H\left[P\begin{matrix}Mo_2O_7.W_2O_7)x\\ \\(V_2O_6)y\end{matrix}\right]nH_2O \qquad R_6H\left[As\begin{matrix}(Mo_2O_7).W_2O_7)x\\ \\(V_2O_6)y\end{matrix}\right]nH_2O$$

risultano dall'isomorfismo dei fosfomolibdovanadati coi fosfovolframovanadati e dall'isomorfismo degli arsenomolibdovanadati coi corrispondenti arsenovolframovanadati. In fine si possono ottenere cristalli misti contenenti fino a cinque radicali acidi differenti risultanti dalla reciproca miscibilità tra le diverse serie:

$$R_6H\left[(P,As)\begin{matrix}(Mo_2O_7.W_2O_7)x\\ \\(V_2O_6)y\end{matrix}\right]nH_2O$$

Ai cristalli misti tra i sali corrispondono naturalmente i cristalli misti tra gli acidi liberi.

La seguente serie di eterotrisali e i corrispondenti acidi sarebbero perciò tra di loro isomorfe:

Fosfomolibdovanadati	Fosfovolframovanadati
Arsenomolibdovanadati	Arsenovolframovanadati

A questi bisogna probabilmente aggiungere i:

Silicomolibdovanadati	Silicovolframovanadati

Se infatti si confrontano le formole strutturali dei composti contenenti come elemento coordinante il metalloide pentavalente con quelle dei composti contenenti al posto di quello il silicio è facile accorgersi che la valenza differente dell'atomo centrale non modifica la struttura ma soltanto la basicità dell'eteropolianione. Questo porta ad ammettere che le posizioni reciproche dei gruppi intorno all'atomo centrale rimangano le stesse nei due casi e che l'insieme del reticolo cristallino non venga sensibilmente mutato per la sostituzione, per esempio, di un atomo di fosforo con un atomo di silicio. Se d'altra parte si considera la grande sproporzione di contenuto tra l'insieme dei gruppi che costituiscono l'eteropolianione e l'atomo metalloidico, è ovvio supporre che l'influenza della massa abbia facilmente ragione di lievi differenze di costituzione della miscibilità allo stato solido delle due serie. Ma queste considerazioni ipotetiche trovano appoggio nei fatti seguenti.

I sali di Friedheim sono anch'essi caratterizzati da una straordinaria attitudine a cristallizzare in forme ottaedriche molto sviluppate. Mancano disgraziatamente le misure cristallografiche ma probabilmente tali cristalli posseggono un grado molto elevato di simmetria parago-

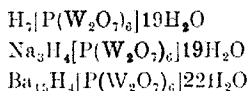
nabile a quello dei sali da me studiati. Sono inoltre noti da tempo gli eterodiacidi saturi capaci di cristallizzare in due serie isomorfe ([10]):

Acido	12-fosfomolibdico	$H_7[P(Mo_2O_7)_6]28H_2O,22H_2O$
»	12-fosfovolframico	$H_7[P(W_2O_7)_6]28H_2O,22H_2O$
»	12-Silicomolibdico	$H_8[Si(Mo_2O_7)_6]28H_2O$
»	12-Silicovolframico	$H_8[Si(W_2O_7)_6]28H_2O,22H_2O$
»	12-borovolframico	$H_9[B(W_2O_7)_6]28H_2O$

I 28 idrati di questi acidi cristallizzano in apparenti cuboottaedri per lo più del sistema tetragonale, i 22 idrati cristallizzano in romboedri trigonali ([11]). Nulla di più facile perciò che gli eterotrisilicati siano isomorfi coi corrispondenti fosfati come gli acidi molibdo e volframo silicici 28 idrati sono isomorfi con gli acidi molibdo e volframo fosforici.

Tutte le considerazioni che precedono sono state fatte prescindendo generalmente dal contenuto di acqua di cristallizzazione delle diverse serie attribuendo un numero indeterminato di molecole di acqua di cristallizzazione alle formole strutturali proposte. Nelle mie ricerche precedenti ho assegnato ai capostipiti fondamentali delle diverse serie 25 molecole di acqua in accordo coi dati analitici. Effettivamente la determinazione assolutamente esatta del numero di molecole di acqua di cristallizzazione nei sali di ammonio di eteropolianioni a peso molecolare così elevato, nei quali entrano fino a sette costituenti differenti tra loro, offre tali difficoltà da lasciare in ogni caso alquanto perplesso lo sperimentatore. Ciò spiega la frequente discordanza degli Autori sul grado di idratazione degli eteropoliacidi disaccordo dal quale nasce il problema se le differenze debbano attribuirsi ad errore analitico oppure se le relazioni di isomorfismo tra le differenti serie siano indipendenti dal grado di idratazione. E' vero che gli eterodiacidi saturi 28 idrati tra loro isomorfi, non lo sono coi 22 idrati ma sono, d'altra parte accertati numerosi casi di isomorfismo tra serie di eteropoliacidi diversamente idrati.

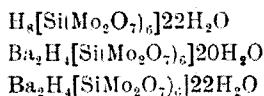
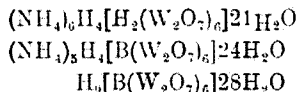
Secondo Sobolew ([12]) l'acido 12-volframofosforico coi suoi sali di bario e di sodio per i quali l'Autore pone le formole:

$$H_7[P(W_2O_7)_6]19H_2O$$
$$Na_3H_4[P(W_2O_7)_6]19H_2O$$
$$Ba_{1.5}H_4[P(W_2O_7)_6]22H_2O$$

([10]) Z. anorg. Chem., **77**, 239 (1912); **101**, 235 (1917). ([11]) *P. Groth*, Chem. Krist., Parte I, pag. 130. ([12]) Z. anorg. Chem., **12**, 16 (1896).

Si ha inoltre isomorfismo tra ([13]):

$$H_8[Si(Mo_2O_7)_6]22H_2O$$
$$Ba_2H_4[Si(Mo_2O_7)_6]20H_2O$$
$$Ba_2H_4[SiMo_2O_7)_6]22H_2O$$

Come pure tra ([13]):

$$(NH_4)_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]21H_2O$$
$$(NH_4)_5H_4[B(W_2O_7)_6]24H_2O$$
$$H_9[B(W_2O_7)_6]28H_2O$$

Ora mentre è possibile attribuire ad errore analitico le differenze di idratazione che si riscontrano tra i componenti le due prime serie isomorfe non è ammissibile ad errore sperimentale siano dovute le notevoli differenze di acqua di cristallizzazione tra i termini estremi dell'ultima serie.

Secondo me non può esser dubbio sul fatto che non poche appaparenti differenze di composizione siano dovute ai metodi troppo grossolani e quindi poco precisi d'indagine e che gran parte del materiale sperimentale che fa parte dell'interessante capitolo degli eteropoliacidi dovrebbe essere molto accuratamente riveduto. Mi sembra, d'altra parte verosimile che il grado d'idratazione, nel caso particolare di eteropoliacidi a grandezza molecolare molto elevata, non influisca sensibilmente sui rapporti di isomorfismo tra serie chimicamente analoghe. Sembra ormai necessario riconoscere l'attitudine alla formazione di cristalli misti a tutte quelle sostanze, come è il caso degli eterotricomposti, nelle quali l'analogia chimica è anche soltanto limitata all'aggruppamento quantitativamente predominante al quale è da attribuirsi il carattere cristallografico.

Questo aggruppamento predominante è l'eteropolianione sia degli eterodisali come degli eterotricomposti nei quali attorno all'atomo centrale sono legati sei gruppi equivalenti. E' probabilmente dovuto a questo aggruppamento il tipo di simmetria che caratterizza queste serie. E' degno di rilievo, a questo riguardo, il fatto che gli eterodiacidi saturi 28 idrati cristallizzano in forme tetragonali molto simili, se non

([13]) *H. Copaux*, Bull. Soc. Chim., 3, 101 (1908); Bull. Soc. Franç. Min., 19, 77 (1906).

identiche, a quelle da me riscontrate negli eterotricomposti. I valori delle costanti cristallografiche sono infatti molto vicini all'unità:

$H_8[Si(Mo_2O_7)_6]28H_2O$ C=1,007 (Copaux) ([14])
$H_8[Si(W_2O_7)_6]28H_2O$ C=1,0117 (Marignac) ([14])
$H_9[B(W_2O_7)_6]28H_2O$ C=0,9822 (Klein) ([14])

La elevata simmetria di tali composti sarebbe dovuta alla struttura dell'eteropolianione per il quale la teoria della coordinazione esige; sia negli eterodisali come nei composti a tre radicali differenti, che l'atomo centrale sia legato a sei gruppi bivalenti i quali occupano posizioni simmetriche nel reticolo cristallino. Si può in ipotesi ammettere che l'atomo centrale, il metalloide coordinante, occupi il centro di un ottaedro i cui verti ci siano occupati da sei radicali coordinati sia nel caso degli eterodiacidi 28-idrati come negli eterotricomposti dove i gruppi bivalenti sono vicendevolmente sostituibili alla condizione che la loro somma non sia inferiore nè superiore a sei. In questo senso gli aggruppamenti extracoordinati, come i radicali elettronegativi e l'acqua di cristallizzazione, non eserciterebbero che un'influenza trascurabile sui caratteri di simmetria e verrebbero chiariti i casi di isomorfismo, già avanti rilevati, tra acidi e sali, tra sali di differenti metalli, tra differenti idrati.

Mentre i costituenti più semplici degli eteropolicomposti cristallizzano in forme dove la simmetria, quando non manchi affatto, è allo stato rudimentale, si ottengono forme eminentemente simmetriche se due o più di due di questi costituenti, relativamente semplici, si combinano a formare molecole, oltre modo complesse e ricche di atomi. Questo fatto è in aperto contrasto con le vedute di coloro, come il Buys-Ballot il Retgers ed altri, che hanno creduto di stabilire una certa relazione tra la simmetria cristallografica e il numero degli atomi che entrano nella costituzione della molecola. Secondo questa relazione la simmetria cristallografica dovrebbe diminuire al crescere del numero degli atomi e della complessità molecolare. La elevata simmetria dei cristalli degli eterotricomposti costituisce una prova di più per dimostrare, come ha fatto particolarmente lo Zambonini ([15]), che è del tutto arbitrario il criterio di attribuire al numero degli atomi la ragione unica e sola di una determinata simmetria cristallografica.

([14]) *P. Groth*, Chem. Kristall., Parte I, pp. 130 e segg. ([15]) Atti della R. Accad. delle Scienze di Napoli, Vol. 16, Serie II, n. 14.

PARTE SPERIMENTALE.

I metodi generali di preparazione e di analisi dei composti descritti in questa nota sono gli stessi che furono a suo tempo illustrati nelle note precedenti alle quali rimando per i dettagli. Resta solo da aggiungere che nei composti contenenti fosforo e arsenico la separazione fu realizzata distillando il tricloruro di arsenico dal miscuglio dei fosfato e arseniato ammonico magnesici. Nei composti contenenti anche molibdeno questo fu precipitato come solfuro dopo aver separato quantitativamente il wolframio dal liquido esente di acido fosforico o arsenico.

Acidi fosfovolframovanadici.

Si possono preparare per decomposizione dei sali di bario corrispondenti con la quantità strettamente necessaria di acido solforico. I sali di bario si ottengono alla loro volta, per doppio scambio dai sali di ammonio.

Prima preparazione :

I cristalli misti di color rosso che avevano la seguente composizione centesimale :

$$NH_2\ 3{,}48\ ;\ WO_3\ 63{,}9\ ;\ V_2O_5\ 12.2\ ;\ P\ 1{,}14\ ;\ H_2O\ 15{,}2$$

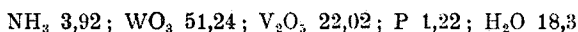
furono sciolti in acqua e la soluzione, concentrata, fu mescolata con altra contenente un eccesso di cloruro di bario. Ottenuto così il sale di bario, sotto forma di un precipitato microcristallino rosso, questo fu liberato dall'acqua madre e lavato alla pompa. Quindi fu sospeso nell'acqua e trattato goccia a goccia con acido solforico diluito finchè non si produceva più alcun precipitato. Separato, per filtrazione, il solfato di bario il liquido fu concentrato dapprima a bagnomaria poi su acido solforico nel vuoto. Dopo alcuni giorni si separarono grossi cristalli rossi pseudomonometrici, deliquescenti, di abito cristallino identico al sale di partenza. La soluzione acquosa di tali cristalli reagisce fortemente acida e precipita, se concentrata, per aggiunta di una base.

L'analisi fornì i seguenti risultati :

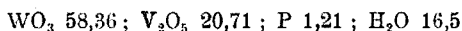
$$WO_3\ 65{,}1\ ;\ V_2O_5\ 13{,}86\ ;\ P\ 1{,}17\ ;\ H_2O\ 16{,}2$$

Seconda preparazione:

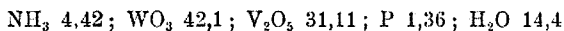
I cristalli misti di colore rosso sangue aventi la composizione seguente:

NH_3 3,92; WO_3 51,24; V_2O_5 22,02; P 1,22; H_2O 18,3

sciolti in acqua e trattati con cloruro di bario dettero un precipitato microcristallino di colore rosso carminio. Posto in libertà l'acido del sale di bario, il liquido fu concentrato nel vuoto su acido solforico finchè si separarono i soliti grossi cristalli tetragonali, deliquescenti, di colore rosso sangue.

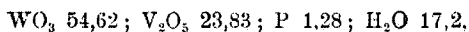
L'analisi dette per questi la composizione:

WO_3 58,36; V_2O_5 20,71; P 1,21; H_2O 16,5

Terza preparazione:

I cristalli di color piceo per riflessione e rosso bruno per trasparenza aventi la composizione.

NH_3 4,42; WO_3 42,1; V_2O_5 31,11; P 1,36; H_2O 14,4

furono sciolti e trattati con cloruro di bario. Il sale di bario non presentava il colore bruno del sale di ammonio disciolto ma il tono del colore era notevolmente più chiaro. I cristalli dell'acido libero che si separarono avevano colore e abito cristallino molto simili al precedente.

La composizione dei cristalli era:

WO_3 54,62; V_2O_5 23,83; P 1,28; H_2O 17,2.

Altri tentativi di preparare acidi liberi molto ricchi di vanadio dettero risultato negativo.

Acidi arsenovolframovanadici.

Si ottengono in modo perfettamente analogo ai corrispondenti contenenti fosforo. L'abito cristallino, il colore e le altre proprietà fisiche e chimiche sono pure identiche. Mi limito, per brevità, ad indicare la composizione del sale di ammonio di partenza e la composizione dell'acido libero ottenuto passando attraverso il sale di bario.

Prima preparazione:

Composizione del sale di ammonio: cristalli rosso aranciati.

NH_3 3,73; WO_3 60,2; V_2O_5 15,1; As 2,8; H_2O 14,8.

Composizione dell'acido libero ottenuto: cristalli rosso aranciati.

WO_3 61,62; V_2O_5 14,91; As 2,82; H_2O 15,21.

Seconda preparazione:

Composizione del sale di ammonio. Cristalli rosso rubino:

NH_3 3,97; WO_3 51,3; V_2O_5 21,8; As 2,95; H_2O 16,6.

Composizione dell'acido libero. Cristalli rosso rubino:

WO_3 53,8; V_2O_5 22,71; As 2,86; H_2O 16,94.

Terza preparazione:

Composizione del sale di ammonio. Cristalli bruni.

NH_3 4,38; WO_3 40,2; V_2O_5 29,6; As 3,22; H_2O 18,7.

Composizione dell'acido libero. Cristalli rossi:

WO_3 50,06; V_2O_5 26,5; As 3,01; H_2O 17,22.

Cristalli misti tra acidi fosfovolframovanadici e arsenovolframovanadici.

Si ottengono facilmente facendo cristallizzare insieme le soluzioni degli acidi liberi corrispondenti alle due diverse serie che sono tra di loro miscibili in tutte le proporzioni.

Furono sciolti in acqua pesi eguali dei due acidi liberi ottenuti nelle rispettive preparazioni precedenti e la soluzione fu, al solito, svaporata su acido solforico nel vuoto. Nelle tre preparazioni si ottennero cristalli misti delle composizioni seguenti:

Prima preparazione:

Cristalli rosso aranciati.

WO_3 63,21; V_2O_5 14,03; P 0,62; As 1,51; H_2O 16,8.

Seconda preparazione :

Cristalli rossi.

WO_3 55,96 ; V_2O_5 21,63 ; P 0,57 ; As 1,61 ; H_2O 17,32.

Terza preparazione :

Cristalli rosso rubino.

WO_3 52,12 ; V_2O_5 25,02 ; P 0,67 ; As 1,65 ; H_2O 17,3.

Cristalli misti tra fosfovolframovanadati e arsenovolframovanadati.

Si possono preparare, sostituendo una parte dell'acido fosforico con l'acido arsenico e viceversa, secondo il metodo indicato nelle ricerche sistematiche relative alle due serie. Oppure facendo cristallizzare insieme le soluzioni di individui appartenenti alle medesime.

A fianco delle composizioni dei cristalli originari disciolti in egual peso in acqua, riporto le composizioni dei cristalli misti ottenuti.

Prima preparazione :

NH_3 3,48 ; WO_3 64,2 ; V_2O_5 12,09 ; P 1,16 ; H_2O 14.9.
NH_3 3,61 ; WO_3 62,06 ; V_2O_5 14,31.

NH_3 3,73 ; WO_3 60,2 ; V_2O_5 16,71 ; As 2,8 ; H_2O 14,8.
L 0,58 ; As 1,42 ; H_2O 15,1.

Seconda preparazione :

NH_3 4,02 ; WO_3 47,2 ; V_2O_5 26,14 ; P 1,31 ; H_2O 17,8.
NH_3 4,12 ; WO_3 46,23 ; V_2O_5 25,6.

NH_3 4,42 ; WO_3 45,6 ; V_2O_5 25,4 ; As 2,98 ; H_2O 18,3.
P 0,62 ; As 1,38 ; H_2O 17,9.

Terza preparazione :

NH_3 4,48 ; WO_3 40,06 ; V_2O_5 32,8 ; P 1,35 ; H_2O 18,6.
NH_3 4,36 ; WO_3 40,11 ; V_2O_5 32,2.

NH_3 4,31 ; WO_3 40,3 ; V_2O_5 31,6 ; As 3,01 ; H_2O 18,7.
P 0,68 ; As 1,51 ; H_2O 18,5.

Cristalli misti tra fosfovolframovanadati e fosfomolibdovanadati e tra arsenovolframovanadati e arsemolibdovanaddati.

Mescolando soluzioni acide per acido fosforico o arsenico di volframovanadati e molibdovanadati, si ottengono i soliti cristalli di aspetto pseudomonometrico ed il cui colore varia dal rosso arancio al rosso bruno a seconda della composizione. Variando opportunamente la concentrazione del volframio, del molibdeno, del vanadio, nelle soluzioni si verificano variazioni proporzionali nella composizione dei cristalli.

Riporto una serie di cristalli misti contenenti quattro differenti radicali acidi;

NH_3 4,02; WO_3 35,9; MoO_3 21,07; V_2O_5 16,24; P 1,22; H_2O 17,3
rosso aranciato.

NH_3 3,66; WO_3 31,44; MoO 18,3; V_2O_5 21,8; P 1,28; H_2O 16,8
rosso rubino.

NH_3 4,14; WO_3 28,1; MoO_3 16,86; V_2O_5 26,2; P 1,31; H_2O 17,52
rosso bruno.

NH_3 3,88; WO_3 37,2; MoO_3 19,3; V_2O_5 15,8; As 2,92; H_2O 16,7
rosso aranciato.

NH_3 3,92; WO_3 33,3; MoO_3 14,2; V_2O_5 22,94; As 3,01; H_2O 17,1
rosso rubino.

NH_3 4,01; WO_2 29,6; MoO_3 10,7; V_2O_5 31,4; As 3,12; H_2O 17,3
rosso bruno.

Cristalli misti tra fosfovolframovanadati, fosfomolibdovanadati, arsenovolframovanadati e arsenomolibdovanadati.

Dalle soluzioni contenenti acido fosforico, acido arsenico, volframati, molibdati e vanadati cristallizzano i soliti cristalli rossi, pseudomonometrici contenenti tutti e cinque i radicali acidi. Questi cristalli sono da considerarsi come tanti termini di una serie di cristalli misti che risultano dalla miscibilità in tutte le proporzioni delle diverse serie di eterotrisali. La variazione della composizione dei cristalli rispetto ai costituenti volframio, molibdeno, vanadio, è in relazione stretta alla concentrazione degli stessi nell'acqua madre. Agli stessi cristalli misti si perviene facendo cristallizzare insieme i diversi termini della serie a tre radicali come quelli a quattro.

NH_3 4,12; WO_3 47,5; MoO_3 11,9; V_2O_5 13,9; P 0,72; As 1,42; H_2O 17,2
rosso arancio.

NH_3 3,94; WO_3 44,3; MoO_3 14,2; V_2O_5 17,1; P 0,54; As 1,68; H_2O 17,4
rosso rubino.

NH_3 4,21; WO_3 16,8; MoO_3 37,1; V_2O_5 23,4; P 0,91; As 1,06; H_2O 16,9
rosso sangue.

NH_3 4,06; WO_3 18,5; MoO_3 28 4; V_2O_5 30,8; P 0,78; As 1,31; H_2O 17,6
rosso bruno.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica e Chimica fisica della R. Università. Luglio 1926.

OLIVERI-MANDALÀ E. — Influenze di solubilità (coppie: cloralio-caffeina, urotropina-antipirina, urotropina-cloralio). - (Nota V).

In Note precedenti [1], mi occupai del problema delle influenze di solubilità e dei diversi metodi e criteri seguiti per dimostrare la formazione di complessi molecolari solubili nei casi in cui la solubilità di una sostanza viene aumentata per aggiunta di un'altra sostanza.

In modo speciale poi discussi il criterio di giudicare o meno della formazione di tali complessi molecolari solubili nell'acqua, con l'applicazione della formula dell' isocora di van't Hoff.

Scrissi allora: « Alcuni chimici hanno applicata la formula di van't
« Hoff nei fenomeni d' influenze di solubilità per calcolare dai coeffi-
« cienti di temperatura di solubilità il calore di soluzione, allo scopo
« precipuo di stabilire se talune influenze di solubilità fossero dovute
« oppure no, a reazioni chimiche fra sostanza disciolta e soluzione. Dalle
« determinazioni a differenti temperature dei valori dell'espressione
« seguente:

$$\frac{1}{n} \frac{lo-l}{l}$$

[1] Questa Gazzetta, 55 II, 759 e segg. (1925).

« ove *lo* rappresenta la solubilità della sostanza da esaminare nel sol-
« vente (comunemente acqua), *l* la solubilità della stessa nella prece-
« dente soluzione ed *n* la normalità della soluzione primitiva, si calcola
« il calore di soluzione della sostanza nella soluzione per mezzo della
« formula :

$$q = \frac{d\log \frac{lo}{l}}{dT} RT^2$$

« Dalla grandezza dell'effetto termico *q* (calore di soluzione) si è
« creduto di avere un criterio sulla formazione o meno di tali pretesi
« complessi molecolari in soluzione. Conclusi allora che l' isocora di
« vant't Hoff non si può applicare quando si voglia calcolare il calore
« di soluzione nei casi d' influenze di solubilità (Nota I), mentre poi nelle
« altre Note dimostrai teoreticamente e per via sperimentale servendomi
« dei dati di molte esperienze eseguite nel campo delle influenze di so-
« lubilità da me e da altri AA., che la determinazione dei coefficienti
« di temperatura di solubilità e conseguentemente quella del calore di
« soluzione non è da ritenersi come mezzo diagnostico sicuro per po-
« tere stabilire se talune influenze di solubilità siano dovute oppure no
« a reazioni chimiche fra sostanza disciolta e sostanza esistente in so-
« luzione, e più precisamente risulta inesatto il criterio di dedurre dalla
« grandezza del calore di soluzione, con l'applicazione della nota for-
« mula dell' isocora di van't Hoff, la presenza o meno di un fenomeno
« chimico qualunque e di un'azione specifica qualsiasi fra sostanza di-
« sciolta e sostanza esistente in soluzione ».

In questa Nota ho voluto esaminare altri casi di influenze di solubilità di applicazione terapeutica, determinando nello stesso modo che è stato esposto nelle Note precedenti, i coefficienti di solubilità a differenti temperature ed i calori di soluzioni rispettive.

PARTE SPERIMENTALE.

1) Coppia : caffeina–cloralio idrato.

Leulier ([2]) ha descritto una combinazione del cloralio idrato con la caffeina (cloral–caffeina), la quale si ottiene sciogliendo gr. 20 di cloralio idrato in gr. 80 di acqua. Indi si satura di caffeina rapidamente a freddo, si filtra per separare l'eccesso di quest'ultima e si lascia cri-

([2]) I. pharm., 6, 18 (1912).

stallizzare. Il composto cristallizza in aghi bianchi, odora fortemente di cloralio, il quale già alla temperatura di 100° volatilizza, e presenta proprietà terapeutiche un po' diverse dai suoi componenti.

Secondo l'A. si ottengono in questa preparazione due composti: uno di cloral-caffeina corrispondente alla formula $[C_8H_{10}N_4O_2.H_2O + 2(C_2HCl_3O.H_2O)]$ ed un monocloral-caffeina costituito da una molecola di caffeina ed una di cloralio della formula: $C_8H_{10}N_4O_2.H_2O + C_2HCl_3O.H_2O$.

Noi operando in soluzioni più diluite abbiamo ottenuto un composto di addizione risultante da una molecola di caffeina e da una molecola di cloralio idrato,

Gr. 0,1756 di sostanza diedero cc. 28,9 di N a 19° e 730 mm.

trov. %: N 18,48.

per $C_8H_{10}N_4O_2.H_2O + C_2HCl_3O.H_2O$ calc. : 18,69.

Per esaminare l' influenza che esercita il cloralio sulla solubilità in acqua della caffeina si determinò dapprima la solubilità della caffeina nell'acqua alla stesse temperature che dovevano poi servire per le altre esperienze. Indi si prepararono delle soluzioni a titolo diverso di cloralio idrato alle quali si aggiunse un eccesso di caffeina e si mantennero in termostato a temperatura costante in boccetta a tappo smerigliato poste in agitatore ed immerse in acqua.

Dopo opportuno agitamento si filtrò e si prelevò dal liquido filtrato una parte aliquota nella quale venne dosata la caffeina disciolta. Per il dosaggio di quest'ultima sostanza la si estrasse dalle soluzioni acquose con cloroformio ed il residuo dell'evaporazione all'aria venne pesato. La presenza del cloralio non disturba il dosaggio della caffeina come ci assicurammo in diverse prove di controllo.

Nelle tabelle che seguono sono riportati i dati di solubilità della caffeina nell'acqua e nelle soluzioni acquose di cloralio:

Tab. 1. - **Solubilità della caffeina in acqua.**

Temperatura	Caffeina %	Mol. per litro
15°	1.224	0,0577
25°	2.119	0,1002

Nelle altre tabelle sono riportate le solubilità della caffeina nelle soluzioni di cloralio idrato a differenti concentrazioni ed alle due temperature di 15° e di 25°.

La prima colonna verticale contiene le concentrazioni delle soluzioni di cloralio idrato espresse in grammi per cento di acqua; la seconda colonna le quantità di caffeina le quali si disciolgono nelle corrispondenti soluzioni di cloralio pure espresse in grammi per cento di solvente ed infine nelle colonne terza e quarta sono indicate le concentrazioni rispettive in grammo molecola per litro.

Tab. II. - **Solubilità della caffeina nelle soluzioni di cloralio t. = 15°**

Cloralio °/o	Caffeina °/o	Mol. cloralio °/oo	Mol. caffeina °/oo
5,216	2,173	0,316	0,102
7,124	2,992	0.431	0,142
8,924	4,096	0,540	0,193

Tab. III. - **Solubilità della caffeina nelle soluzioni di cloralio t. = 25°**

Cloralio °/o	Caffeina °/o	Mol. cloralio °/oo	Mol. caffeina °/oo
5,216	3,228	0,316	0.157
7,124	5.236	0,431	0.191
8,924	4,897	0,540	0,221

Nelle seguenti altre tabelle, la prima colonna verticale contiene le grammi molecole di cloralio idrato disciolte in un litro d'acqua; la seconda colonna l'aumento di solubilità della caffeina nelle soluzioni di cloralio rispettive, per effetto di quest' ultima sostanza.

Detti valori si ottengono sottraendo dalle solubilità della caffeina nelle soluzioni di cloralio (Tab. II e III) la solubilità della stessa caffeina nell'acqua (Tab. I). L'ultima colonna verticale infine contiene i rispettivi coefficienti di solubilità, calcolati col rapporto c : c indicando con *c* la solubilità della caffeina nel cloralio diminuita la solubilità della caffeina stessa in acqua, e con c_1 le concentrazioni del cloralio, tutto espresso in grammo molecole per litro.

Tab. IV. - t. = 15°

Cloralio C_1	Caffeina −0,0577 C	$C : C_1$
0,316	0,045	0.142
0,431	0,085	0,197
0,540	1,136	0,251

Tab. V. - t. = 25°

Cloralio C_1	Caffeina −0,1002 C	$C : C_1$
0,316	0,0568	0,180
0,431	0,0909	0.225
0.540	0.1312	0,243

Confrontando ora i rapporti $c : c_1$ alle due temperature alle quali si sono eseguite le esperienze sopra riportate, si ottiene la seguente tabella :

TAB. VI.

$\left[\frac{\text{caffeina}}{\text{cloralio}}\right]_{15^0}$	$\left[\frac{\text{caffeina}}{\text{cloralio}}\right]_{25^0}$
0,142	0,180
0,197	0,225
0,251	0,243

da cui risulta che i coefficienti di solubilità alle due temperature e ad una stessa concentrazione del cloralio (in modo da rendere meglio confrontabili i risultati) sono pressochè dello stesso ordine di grandezza, talchè possiamo dedurre con molta approssimazione che il rapporto concentrazione caffeina per concentrazione cloralio idrato è quasi indipendente dalla temperatura. Ne risulta, come appare meglio evidente dalla tabella che segue, la piccolezza dei calori di soluzione calcolati con la formula riportata al principio della presente Nota.

TAB. VII.

$\left(\frac{C}{C_1}\right)_{15^0}$	$\left(\frac{C}{C_1}\right)_{25^0}$	$\frac{\Delta \log \frac{C}{C_1}}{\Delta 10^0}$	q
0.142	0,180	0,01029	+ 883
0.197	0,211	0,00298	+ 255
0,251	0,243	0,00140	— 120

2) COPPIA: UROTROPINA-ANTIPIRINA.

Secondo Mannich ([3]), mescolando insieme soluzioni di antipirina e di esametilentetramina per aggiunta di un acido, si ottiene un precipitato cristallino. Con l' impiego dell'acido cloridrico precipita dopo poco tempo un composto cristallino di azione fisiologica spiccata della composizione seguente: $C_{36}H_{39}O_3N_7.HCl$. Lo stesso composto si forma mettendo a reagire assieme, antipirina, ammoniaca, formaldeide e acido cloridrico.

([3]) Chem. Zentr., II, 1052 (1912).

Il piramidone nelle stesse condizioni non reagisce.

Le esperienze furono eseguite preparando quattro soluzioni acquose di urotropina a concentrazione diversa e determinandone poi i rispettivi punti di congelamento. Prendendo come zero tali punti di congelamento in ciascuna di dette soluzioni si disciolsero quantità crescenti di antipirina e si determinarono di nuovo i punti di congelamento delle soluzioni così ottenute.

Nelle tabelle seguenti, nelle quali si trovano riassunti i risultati delle determinazioni crioscopiche, la prima colonna verticale rappresenta le concentrazioni dell'antipirina espressa in gr. $^0/_0$ di soluzione di urotropina al titolo indicato nella colonna orizzontale; con Δ s'indica l'abbassamento termometrico trovato e con M il peso molecolare corrispondente trovato dall'antipirina.

Tab. VIII. - **Concentrazione urotropina in acqua gr. 3,69 $^0/_0$ antipirina M = 188**

C	Δ	M
0,42	0,04	180
0,95	0,09	190
1,55	0,14	200

Tab. IX. - **Concentrazione urotropina in acqua gr. 4,72 $^0/_0$ antipirina M = 188**

C	Δ	M
0,68	0,06	209
0,79	0,07	209
1,00	0,09	205

Tab. X. - **Concentrazione urotropina in acqua gr. 6 $^0/_0$ antipirina M = 188**

C	Δ	M
1,78	0,15	219
2,01	0,19	196
3,41	0,32	197

Tab. XI. - **Concentrazione urotropina in acqua gr. 10 $^0/_0$ antipirina M = 188**

C	Δ	M
0,78	0,08	182
3,83	0,38	187
4,70	0,44	213

Dalle precedenti esperienze crioscopiche risulta che il peso molecolare dell'antipirina nelle soluzioni acquose di urotropina alle concentrazioni adoperate è quasi normale, onde è da escludere, dando in questo genere di ricerche la comune interpretazione, l'esistenza di complessi molecolari fra urotropina ed antipirina.

3) Coppia: urotropina-cloralio idrato.

E' noto che il cloralio si combina con un gran numero di sostanze a funzione chimica diversa. Leulier (l. c.) ha studiato oltre alla combinazione del cloralio con la caffeina, la combinazione con l'urotropina ottenendo in soluzione acquosa concentrata due prodotti ben cristallizzati. Con l'impiego di soluzioni $^1/_{10}$ n. a parti uguali di cloralio idrato ed urotropina l'A. ottenne dei cristalli rombici, i quali corrispondono alla combinazione seguente: $C_2HCl_3O.H_2O + (CH_2)_6N_4$.

Adoperando invece due molecole di urotropina per una di cloralio idrato precipita un composto della composizione: $[(C_2HCl_3O.H_2O)_2 + (CH_2)_6N_4]$.

In considerazione della grande solubilità nell'acqua delle due sostanze componenti, non si potè in questo caso adoperare il primo metodo dei coefficienti di solubilità, ma si mostrò invece più adatto il metodo crioscopico.

Le esperienze sono analoghe con quelle precedenti ed i numeri e le indicazioni hanno lo stesso significato.

Tab. XII. - **Concentrazione cloralio idrato in acqua gr. 3,25 urotropina M = 140**

C	Δ	M
1,33	0,16	150
2,54	0,30	155
3,46	0,39	160

Tab. XIII. - **Concentrazione cloralio idrato in acqua gr. 6,68 % urotropina M = 140**

C	Δ	M
1,66	0,21	145
2,80	0,34	151
4,05	0,45	163

Tab. XIV. - **Concentrazione cloralio idrato in acqua gr. 8,51 urotropina M = 140**

C	Δ	M
0.82	0,10	150
2,36	0,27	158
4.11	0,46	165

Anche da queste ultime esperienze crioscopiche risulterebbe la non esistenza in soluzione acquosa di complessi molecolari fra cloralio idrato ed urotropina, data la normalità degli abbassamenti termometrici.

Conclusioni.

Da quanto precedentemente è stato esposto, risulta:

1) che i coefficienti di solubilità alle diverse temperature della coppia cloralio-caffeina sono molto vicini e conseguentemente molto piccoli i valori dei calori di soluzione q calcolati con la formula di van't Hoff;

2) che le determinazioni crioscopiche eseguite con le coppie: urotropina-antipirina ed urotropina-cloralio, hanno dato valori quasi normali negli abbassamenti dei punti di congelamento;

3) che pertanto con l'impiego dei due metodi adoperati, dando ai risultati l'interpretazione che generalmente viene accettata, nell'influenza di solubilità per le coppie esaminate, sarebbe da escludersi la formazione in soluzione acquosa di complessi molecolari.

Ringrazio infine la Sig.na Corsini per l'aiuto apprestatomi nella parte sperimentale.

Siena. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1926.

OLIVERI - MANDALÀ E. — Influenze di solubilità (Costituzione chimica e solubilità). - Nota VI.

Il problema delle influenze di solubilità — per quanto riguarda i metodi più comunemente adoperati in questo genere di ricerche — è stato ampliamente trattato e discusso nelle Note a questa precedenti.

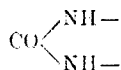
Con questa Nota ho creduto opportuno, a completamento delle ricerche fin qui eseguite, iniziare una serie di esperienze per vedere se ai fenomeni d'influenza di solubilità fossero legate delle relazioni fra costituzione chimica delle sostanze già disciolte nell'acqua (ed alle quali si deve la variazione della solubilità dell'altra) e la costituzione

chimica dell' altra sostanza la quale si scioglie per influenza della prima.

Il problema per quanto è a mia conoscenza, non è stato fin'ora sufficientemente studiato per quello che interessa direttamente le influenze di solubilità nel campo della pratica farmaceutica.

Pellini ed Amadori fra i primi in una Nota sul comportamento di alcune ureidi e sostanze puriniche rispetto alle soluzioni acquose di di benzoato sodico cercarono « di portare un contributo alla conoscenza « della vera natura chimica di tutti quei prodotti farmaceutici che ri- « sultano dall'unione di alcune delle sostanze sopra nominate coi sali « alcalini ed inoltre di vedere in quanto la tendenza a formare tali « complessi dipendesse dalla costituzione chimica ».

A tale scopo gli A.A. studiarono sostanze contenenti l'aggruppamento seguente :

$$CO\begin{matrix} \diagup NH- \\ \diagdown NH- \end{matrix}$$

cominciando con l'esaminare la sostanza madre, l'urèa e poi l' uretano indi studiando il comportamento di alcune monoureidi, come l'allossano ed il veronal, e come rappresentanti delle diureidi scelsero l'allontaina e l'acido urico. Fra le basi xantiniche sperimentarono due omologhi inferiori della caffeina, cioè la teobromina e la teofillina.

In base ai dati sperimentali avuti con l'impiego del metodo crioscopico, gli AA. dedussero che l'urea e l'uretano non formano complessi col benzoato sodico. L'allossana e l'allantoina formano dei complessi col benzoato sodico in soluzione acquosa, mentre non ne forma l'acido urico. Per la teobromina nulla si può con sicurezza affermare, laddove la teofillina come la caffeina formano sicuramente complessi molecolari con l'acido benzoico.

Da queste ed altre esperienze fatte dagli AA. questi conclusero che « confrontando le costanti di dissociazione come acidi delle sostanze « esaminate con la loro tendenza a formare complessi, non si trova « una relazione netta, ma che invece appare probabile che esista per « la formazione di un complesso una relazione con la costituzione chi- « mica delle sostanze esaminate e sopratutto v'influisca la solubilità « propria delle sostanze nell'acqua, come si vede assai bene nel caso « dell'acido urico e della teobromina ; mentre a proposito del veronal, « dell'acido urico e della teobromina, non è possibile dalle ricerche « crioscopiche concludere in modo negativo per la formazione di un « complesso in soluzione acquosa per la scarsa sensibilità del metodo ».

* * *

In questa Nota, come ho accennato al principio, espongo i risultati d'influenze di solubilità di alcune sostanze contenenti l'aggruppamento $-CONH_2$ libero (ammidi) o con l'idrogeno sostituito da radicali alchilici (anilidi). In questo senso è stata studiata l'influenza che sulla solubilità in acqua delle sostanze seguenti:

Benzammide	$NH_2.CO.C_6H_5$
Acetanilide	$C_6H_5.NH.CO.CH_3$
Benzanilide	$C_6H_5.NH.CO.C_6H_5$
Fenacetina	$C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$

esercita l'antipirina, come anche quella della tiourèa e di altre sostanze ancora.

Nella parte sperimentale che segue sono riportati tali risultati ed alla fine la discussione di essi.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con A. Neri).

Tab. I. - **Solub. dell'acetanilide in acqua t = 20°**

Acetanil. °/₀	Mol. per litro
0,450	0,0333

Tab. II. - **Solubilità dell'acetanilide in soluzione di antipirina t = 20°**

Antipirina °/₀	Acetanil. °/₀	Mol. ant. °/₀₀	Mol. acet. °/₀₀
10	1,690	0,531	0,1252

Tab. III. - **Solubilità dell'acetanilide in soluzione di salicilato sodico t = 20°**

Salicilato °/₀	Acetanil. °/₀	Mol. sal. °/₀₀	Mol. acet. °/₀₀
10,114	0,848	0,6319	0,0627
13,910	0,920	0,8690	0,0681

Tab. IV. - **Solubilità della fenacetina in acqua t = 14°**

Fenacetina °/₀	Mol. per litro
0,054	0,000301

TAB. V. - **Solubilità della fenacetina in soluzione di antipirina t = 14°**

Antipirina %	Fenacetina %	Mol. ant. %	Mol fenac. ‰
9,984	0,128	0,5037	0,000724

TAB. VI. - **Solub. della benzammide in acqua t = 12°**

Benzamm. %	Mol. per litro
0,575	0,0475

TAB. VII. - **Solubilità della benzammide in soluzione di antipirina t = 12°**

Antipirina %	Benzamm. %	Mol. ant. ‰	Mol. benz. ‰
10,189	0,592	0,5416	0,0489

TAB. VIII. - **Solub. della tiourea in acqua t = 13°**

Tiourea %	Mol. per litro
9,178	1,2058

TAB. IX. - **Solubilità della tiourea in soluzione di antipirina t = 13°**

Tiourea %	Antipirina %	Mol. tiour. ‰	Mol. ant. ‰
9,170	10,189	1,2051	0,5416

TAB. X. - **Solubilità dell'acetanilide in soluzione di piramidone t = 14°**

Piramid. %	Acetanil. %	Mol. pir. ‰	Mol. ac. %
4	0,57	0,1732	0,0422

TAB. XI. - **Solub. dell'aspirina in acqua t = 14°**

Aspirina %	Mol. per litro
0,577	0,0320

TAB. XII. - **Solubilità dell'aspirina in soluzione di antipirina t = 14°**

Antipirina %	Aspirina %	Mol. ant. ‰	Mol. asp. %
9,984	1,238	0,5037	0,06875

TAB. XIII. - **Solub. della caffeina in acqua t = 25°**

Caffeina %	Mol. per litro
2,132	0,01098

Tab. XIV. - Solubilità della caffeina in soluzione di benzoato sodico t = 25°

Benzoato %	Caffeina %	Mol. benz. %₀	Mol. caff. %₀
6,667	8,321	0,04626	0,04286

Tab. XV. - Solub. della caffeina in acqua t = 15°

Caffeina %	Mol. per litro
1,224	0,0577

Tab. XVI. - Solubilità della caffeina in soluzione di cloralio idrato t = 15°

Cloralio %	Caffeina %	Mol. clor. %₀	Mol. caff. %₀
8,924	4,096	0,540	0,193

Tab. XVII. - Solub. del clor. di chinina in acqua t = 18°

Chinino %	Mol. per litro
3,207	0,081

Tab. XVIII. - Solubilità del clor. di chinina in soluzione di antipirina t = 18°

Antipirina %	Chinino %	Mol. ant. %₀	Mol. chin. %₀
6.504	12,553	0,346	0.317

Dai dati sopra riportati nelle tabelle, calcolando i coefficienti di solubilità (rapporto fra la solubilità della sostanza nella soluzione diminuita dalla solubilità propria nell'acqua e la concentrazione della seconda sostanza nella soluzione) si ottiene in ordine crescente dei coefficienti di solubilità la seguente tabella; la quale contiene nella prima colonna verticale detti coefficienti di solubilità che indichiamo con C e nella seconda le solubilità di dette sostanze in acqua con le rispettive temperature.

Tiourèa in sol. d'antipirina	0,000	1,2058	a 13°
Tiocarbanilide »	0,000	0,000	a 18°
Benzanilide »	0,000	0,000	a 18°
Fenacetina »	0,0008	0,000301	a 12°
Benzammide »	0,0023	0,0475	a 12°
Acetanilide in sol. di benzoato	0,050	0,0333	a 20°
Acetanilide in sol. di piramidone	0,080	0,0333	a 20°
Aspirina »	0,073	0,0320	a 14°
Acetanilide	0,17	0,0333	a 20°
Caffeina in sol. di cloralio idrato	0,251	0,0577	a 15°
Clor. di chinina in antipirina	0,679	0,081	a 18°
Caffeina in sol. benzoato sodico	0,68	2,132	a 25°

Da queste prime esperienze preliminari risulta come non si veda alcuna stretta relazione fra costituzione chimica della sostanza disciolta che ne influenza la solubilità e la costituzione chimica della sostanza che si scioglie, come anche in questi fenomeni d'influenze di solubilità non può prendersi in considerazione la solubilità propria della sostanza in acqua.

È bensì vero che la tiocarbanilide e la benzanilide ambedue insolubili in acqua, non si sciolgono nelle soluzioni anche concentrate di antipirina, pur appartenendo alla classe delle anilidi, ma sta di contro che la tiourèa molto solubile in acqua ha pure un coefficiente di solubilità nelle soluzioni di antipirina uguale a zero.

Siena. — **Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1926.**

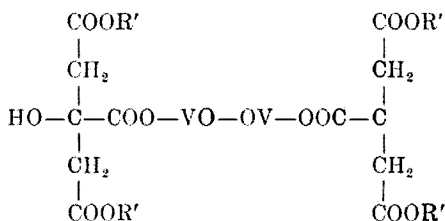
CANNERI G. — Citrati doppi del vanadio tetravalente.

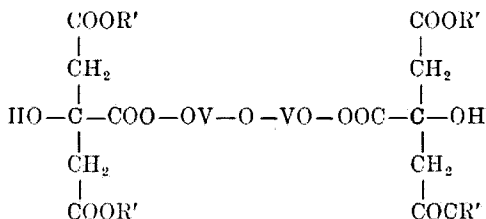
Il prof. A. G. Barbieri, dopo aver letta la mia nota su questo argomento [1], mi ha fatto cortesemente rilevare come la formola di costituzione da me proposta per i doppi citrati di vanadile si presti ad una obiezione analoga a quella che il prof. Miolati rivolse al Rosenheim per lo schema di rappresentazione del molibdocianuro di potassio [2].

Tale obiezione consiste nella difficoltà di potere ammettere un legame mutuo tra due atomi metallici senza che ne venga sacrificata la

[1] Questa Gazzetta, **56**, 637 (1926). [2] Z. anorg. chem., **66**, 95 (1910).

valenza. In altre parole nello schema seguente, riportato nella mia nota, i due atomi di vanadio, in base alla quantità di ossigeno necessaria all'ossidazione ad acido vanadico, risulterebbero trivalenti.

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & COOR' & & & & & COOR' \\
 & | & & & & & | \\
 & CH_2 & & & & & CH_2 \\
 & | & & & & & | \\
HO- & C & -COO-VO-OV-OOC- & & & & C \\
 & | & & & & & | \\
 & CH_2 & & & & & CH_2 \\
 & | & & & & & | \\
 & COOR' & & & & & COOR'
\end{array}
$$

Un atomo di ossigeno a ponte tra i due atomi di vanadio dirime ogni difficoltà d'interpretazione. Per cui la formola di costituzione dei doppi citrati diventa:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & COOR' & & COOR' & \\
 & | & & | & \\
 & CH_2 & & CH_2 & \\
 & | & & | & \\
HO- & C & -COO-OV-O-VO-OOC- & C & -OH \\
 & | & & | & \\
 & CH_2 & & CH_2 & \\
 & | & & | & \\
 & COOR' & & COCR' &
\end{array}
$$

La presenza di un atomo di ossigeno di più nella molecola e quindi nella nuova formola non altera il buon accordo tra i valori calcolati in base a questa e quelli trovati sperimentalmente:

	trov. %:	C 24,1 ;	V 17,32 ;	NH_3 11,51.	
per $(C_6O_7H_5)_2O(VO)_2(NH_4)_4$	calc. :	24,01 ;	17,— ;	11,33.	
	trov. %:	C 18,3 ;	V 13,22 ;	K 19,86 ;	H_2O 14,1.
per $(C_6O_7H_5)_2O(VO)_2K_4$. $6H_2O$	calc. :	18,1 ;	12,81 ;	19,6 ;	13,57.
	trov. %:	C 17,36 ;	V 12,39 ;	Na 11,31 ;	H_2O 25,9.
per $(C_6O_7H_5)_2O(VO)_2Na_3$. $12H_2O$	calc. :	17,23 ;	12,2 ;	11,— ;	25,84.

Ringrazio pertanto il prof. Barbieri per avermi fornita l'occasione di correggere una inesattezza contenuta nel mio lavoro.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica della R. Università. Novembre 1926.

KORCZYNSKI A., BRYDOWNA W. e KIERZEK L. — Sulla condensazione indolica dei fenilidrazoni.

Nella nostra ultima nota (¹) abbiamo mostrato che non soltanto gli alogenuri del rame catalizzano la trasformazione dei fenilidrazoni in indoli secondo l'indicazione di Arbusow e Tychwinski, ma che una piccola quantità di cloruri degli altri metalli — non meno che il cloruro di zinco — come anche di metalli liberi, provoca la medesima trasformazione. Il riscaldamento del fenilidrazone con eccesso di cloruro di zinco, secondo il metodo di Fischer, non è necessario, perchè non si tratta di un mezzo di condensazione ma di un fattore catalitico.

Una soluzione alcoolica d'acido cloridrico gazoso effettua anche la medesima trasformazione, come ha dimostrato Fischer, mentre non la provocano altri acidi, come l'acido solforico, fosforico o acetico.

Abbiamo in seguito provato, se la soluzione dei sali possa produrre lo stesso effetto, adoperando per questo scopo una soluzione alcoolico-acquosa di cloruro ramico ed una soluzione benzolica o cloroformica di sale ramico dell'acetil-acetone, ma i tentativi rimasero senza effetto, alla temperatura d'ebollizione.

Ci parve opportuno di risolvere la questione accertando, qual metodo sia il più adatto per la preparazione: la fusione con eccesso di $ZnCl_2$, secondo Fischer, o il riscaldamento con una scarsa quantità di cloruri metallici, o l'ebollizione con soluzione alcoolica di acido cloridrico.

Preparando vari omologhi dell'indolo avemmo l'occasione di convincerci che il riscaldamento con piccola quantità di cloruro di nikelio dà sempre risultati positivi e fornisce almeno un discreto rendimento, mentre la fusione con eccesso di $ZnCl_2$ sperimentata con fenilidrazone dell'aldeide octilica ha dato un meschino rendimento dell'essilindolo.

Siccome già Fischer aveva indicato che l'azione dell'alcool saturato con acido cloridrico gazoso era più efficace che la fusione con eccesso di $ZnCl_2$, vogliamo notare alcune osservazioni sull'effetto di questo mezzo preferito. Se il prodotto della condensazione indolica non si separa spontaneamente da alcool, la sua separazione diviene inco-

(¹) Questa Gazzetta, **55**, 361 (1925).

moda; l'addizione dell'acqua provoca sovente un'emulsione persistente facilitando in questo modo l'alterazione dei composti ottenuti, che sono spesso molto sensibili. L'evaporazione dell'alcool saturato con HCl, favorisce la resinificazione, inoltre l'azione dell'acido cloridrico può fornire i polimeri degli indoli ([2]). Ma il caso più importante per l'apprezzamento del valore di questo metodo sarebbe il fatto che i fenilidrazoni del butanone e del fenossiacetofenone sottoposti all'azione dell'acido cloridrico alcoolico non subiscono la trasformazione indolica.

È noto che gli indoli monosostituiti nella posizione di 2 o 3 tingono la scheggia di abete, mentre gli indoli bisostituiti nelle posizioni menzionate non mostrano questa reazione. Neuberg ha enumerato ([3]) molti composti che senza essere pirroli o indoli tingono il legno di abete in rosso o violetto, ma questo fatto non diminuirebbe di per sè il valore diagnostico ed orientativo della reazione applicata nell'ambito dei derivati indolici. D'una maggior importanza è il fatto messo in rilievo in alcune pubblicazioni degli ultimi anni, che esistono indoli 2, 3-bisostituiti che tingono pure la scheggia di abete ([4]); anche tra i composti analoghi, da noi ottenuti, il 2-fenil-3-etil-indolo mostra la medesima reazione positiva. Reciprocamente non si trova nella letteratura alcuna notizia che un indolo monosostituito nella posizione 2 o 3 non tinga la scheggia di abete. La dimostrazione che il 2-veratrilindolo si comporti nel medesimo modo mette in rilievo che si tratti d'una reazione che mostra troppe eccezioni in vari riguardi per essere un fattore analitico più importante. Ritornando all'isomeria dei derivati picrilici degli 2-alchilindoli abbiamo tentato di spiegare la loro costituzione per mezzo della copulazione coi diazocomposti, che dovrebbe riuscire col 1-picril-2-alchilindolo ma non col 2-alchil-3 picrilindolo. La facile idrolisi dei derivati picrilici in generale ha impedito l'effettuazione della sopradetta prova; i composti che contengono indubbiamente il radicale picrilico nella posizione 1 come p. es. i derivati del 3 pentilindolo o del 2-fenil-3-etilindolo si idrolizzano già durante la cristallizzazione da alcool diluito.

La copulazione coi diazocomposti, particolarmente col p-nitrodiazobenzolo si è mostrata come un mezzo adatto per la determinazione quantitativa della reazione, in quella si formano insieme gli indoli 2-monosostituiti ed i 2,3-bisostituiti provenienti dal fenilidrazone d'un chetone misto. Mediante questa reazione abbiamo trovato che dal feni-

([2]) *Oddo*, questa Gazzetta, **43**, I, 385 (1913); *Keller*, Ber., **46**, 726 (1913). ([3]) Zeitsch. phys. Chem., **31**, 574 (1901); Chem. Zentralbl., II, 1435 (1904). ([4]) *Sajuro Kuroda*, Journ. Pharm. Soc. Jap., n. 493 (1923); vedi *Fischer*, Ann., **236**, 132 (1886).

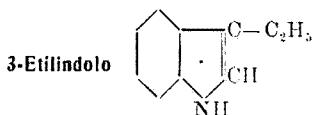
lidrazone di metiletilchetone si formano circa 20 % del 2-etilindolo in miscuglio con 2,3-dimetilindolo.

L'estensione di questi saggi permetterebbe, forse, di conoscere in un modo più esatto i fattori che influiscono sulla formazione dell'indolo mono- o bisostituito. Il fatto che l'indolo 2,3-bisostituito nel caso studiato si forma più facilmente che l'isomero 2-monosostituito come anche il fatto che il fenilidrazone del fenilpropilchetone e il β-naftilidrazone dell'etilfenilchetone distillati sotto pressione ridotta senza alcun catalizzatore forniscono una considerevole quantità del derivato bisostituito mostrerebbe forse che la più facile formazione di composti dell'ultimo tipo sia un fenomeno generale.

PARTE SPERIMENTALE.

Per provare se il ione metallico possa catalizzare la trasformazione del fenilidrazone in un indolo, venne riscaldata a ricadere durante $^1/_2$-1 ora una soluzione alcoolica di cloruro ramico e di fenilidrazone dell'acetone. La proporzione dei composti agenti venne variata in una serie di saggi, nei quali ogni volta si prese differenti quantità di fenilidrazone di cloruro ramico e d'alcool di varia concentrazione. Dalla soluzione presa durante la reazione non si poteva isolare nè l'indolo libero nè il suo picrato od un prodotto di copulazione coi diazocomposti. Quando la soluzione alcalinizzata venne distillata in corrente di vapore si separò l'ossido ramoso; anche in questo caso non si forma il metilindolo.

Un risultato negativo ha dato parimenti l'ebollizione di fenilidrazone dell'acetofenone col sale ramico dell'acetilacetone in soluzione benzenica o cloroformica.

3-Etilindolo C—C_2H_5 / CH / NH

Pictet e Duparc (5) hanno ottenuto questo composto con scarso rendimento condensando l'anilina con acido lattico. L'abbiamo ottenuto

(5) Ber., **20**, 3416 (1887).

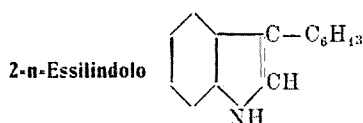
riscaldando a 240° per mezz'ora 21 gr. di fenilidrazone del butanalo con 0,2 gr. di $NiCl_2$ [6]. Il prodotto della reazione era estratto con etere e distillato alla pressione di 18 mm. La parte bollente fra 140 e 160° (12 gr.) ha dato dopo distillazione frazionata 6 gr. di liquido giallo bollente fra 146 e 151° (12 mm.) che tinge una scheggia di abete, ha odore forte e ripugnante ed imbrunisce dopo breve tempo.

trov. %: N 9,8.

per $C_{10}H_{11}N$ calc. : 9,6.

Il picrato dell'etilindolo si precipita dalla soluzione benzenica dei componenti dopo l'addizione d'etere di petrolio; cristallizza in aghi ranciato-rossi fondenti a 143-144°. Le prove per preparare il 3-etilindolo per riscaldamento dell'idrazone con alcool contenente 10 % d'acido cloridrico furono vane; dopo la neutralizzazione con ammoniaca il liquido non mostrava neppure un leggero odore d'etilindolo.

2-n-Essilindolo

C—C_6H_{13}
CH
NH

Dall'aldeide n-octilica e dalla quantità equimolecolare di fenilidrazina, riscaldati a b.m. abbiamo ottenuto il fenilidrazone. Il composto distillava a 79-80° alla pressione di 20 mm. 17 gr. del fenilidrazone venne riscaldato con 100 gr. di $ZnCl_2$; a 125 la reazione si manifestò con sviluppo di bollicine dei gaz e divenne più viva a 180°. Il prodotto era una massa bruna che veniva trattata con acido cloridrico diluito ed esaurita con etere. Dopo disseccazione con solfato sodico l'etere era evaporato. Il residuo, un liquido denso e scuro era troppo scarso (2 gr.) e troppo grezzo per promettere una facile purificazione mediante la distillazione. Il prodotto venne perciò disciolto in 30 cc. di benzene, trattato con eccesso d'acido picrico ed il picrato precipitato con etere di petrolio. Il picrato grezzo, colorato in bruno, era decomposto con potassa e l'essilindolo libero era estratto con etere. La distillazione ha fornito una minuscola quantità d'essilindolo.

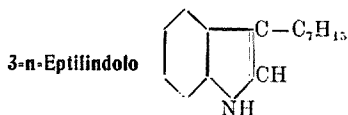
Il riscaldamento del fenilidrazone con $NiCl_2$ fornisce risultati molto superiori. 5,5 gr. di fenilidrazone dell'octilalo vennero riscaldati a 225°

(6) Questo sale anidro era preparato per tutti i nostri esperimenti dall'ammoniacato.

durante mezz'ora con 0,1 gr. di $NiCl_2$. Terminata la reazione il prodotto disciolto nell'alcool venne filtrato e l'alcool evaporato ; il residuo distillato sotto pressione di 14 mm. ha dato 2 gr. della frazione bollente fra 212 e 224°. Il composto ottenuto si presenta come un denso olio giallo che tinge il legno di abete in rosso-violetto, ha odore forte ma non spiacevole e imbrunisce all'aria. A cagione della scarsa quantità del prodotto che rappresenta 41 % del rendimento teoretico non abbiamo potuto determinare il p. eb. d'un modo più esatto.

trov. % : N 6,9.
per $C_{14}H_{19}N$ calc. : 6,9.

3-n-Eptilindolo

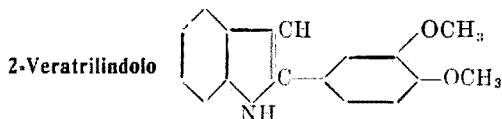
$C-C_7H_{15}$
CH
NH

10 gr. dell'aldeide nonilica vennero riscaldati a b.m. durante alcuni minuti con 8,5 gr. di fenilidrazina. Il prodotto esaurito con etere, disseccato con solfato sodico fu separato dall'etere e riscaldato a 190° durante alcune ore con 0,1 gr. $NiCl_2$. La reazione venne interrotta quando lo sviluppo dell'NH_3 cessò. Il prodotto bruno e liquido fu sciolto nell'etere, la soluzione fu filtrata e l'etere svaporato. Il residuo venne distillato sotto pressione di 3 mm. e la frazione bollente fra 140 e 182° venne di nuovo sottoposta alla distillazione frazionata. L'eptilindolo passa fra 179° e 182° sotto pressione di 3 mm. come un liquido oleoso rossastro.

trov. % : N 6,5.
per $C_{15}H_{21}N$ calc. : 6,5.

Perchè tanto il 3-essilindolo che il 3-eptilindolo sono liquidi si deve ammettere che una piccola quantità del 3-pentilindolo ottenuta da noi [7] in stato solido rappresenti un polimero del 3-pentilindolo.

[7] Loc. cit.

2-Veratrilindolo

CH OCH$_3$ C OCH$_3$ NH

4 gr. di acetoveratrolo e 4 gr. di fenilidrazina vennero riscaldati a bagno-maria durante 5 minuti. Il prodotto raffreddato con ghiaccio si solidificò e fuse a temperatura ordinaria. Dopo la disseccazione venne distillato fra 120° e 130° sotto pressione di 12 mm.

trov. %: N 10,5.

per $C_{16}H_{18}O_2N_2$ calc. : 10,3.

5 gr. del composto precedente vennero disciolti in 50 cc. d'alcool saturato con HCl gazoso. Già alla temperatura ordinaria si precipitò una considerevole quantità di lamelle giallo-verdastre che si sciolsero nell'alcool bollente. La soluzione venne bollita a b.m. durante mezz'ora ed il deposito cristallino, che si formò dopo raffreddamento, venne raccolto e disseccato. In istato secco si mantiene durante lungo tempo. Sotto l'azione dell'ammoniaca e persino dell'acqua si separa un liquido denso ed oleaginoso. Il composto cristallino è un cloridrato del veratrilindolo che contiene circa 5 molecole di HCl.

trov. %: Cl 40,9 ([8]).

per $C_{16}H_{15}O_2N.5HCl$ calc. : 40,6.

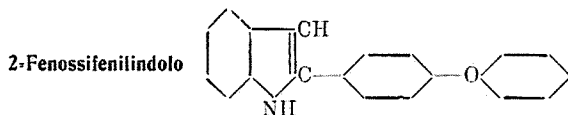
Il veratrilindolo separato dal cloridrato mediante l'ammoniaca venne disseccato e distillato sotto pressione ridotta. A 210-215° sotto pressione di 15 mm. passò un liquido denso e bruno che non si solidificò a 0° e non mostrò la caratteristica reazione con legno di abete, ma lo tinse debolmente in bruno. E' facilmente solubile nell'alcool, nel benzene, nell'etere e nel cloroformio.

trov. %: N 5,8.

per $C_{16}H_{15}O_2N$ calc. : 5,5.

Lo stesso composto venne anche preparato per riscaldamento del fenilidrazone con $NiCl_2$; la reazione comincia a 160° e termina dopo un'ora di riscaldamento a 170°.

([8]) *Schultze*, Ber., 17, 1675 (1884).

2-Fenossifenilindolo

5 gr. di fenossiacetofenone e 3,2 gr. di fenilidrazina vennero riscaldati alcuni minuti a b.m. Il prodotto che si solidificò dopo raffreddamento venne disciolto nell'alcool bollente. Il fenilidrazone cristallizza in lamelle d'un riflesso argenteo che dopo qualche tempo si colorano in rosso e dopo alcuni giorni imbruniscono e si resinificano.

trov. %: N 9,5.

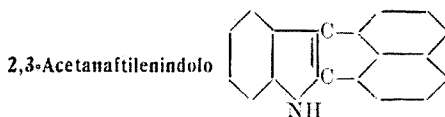
per $C_{20}H_{18}N_2O$ calc. : 9,2.

5 gr. di fenilidrazone del fenossiacetofenone vennero riscaldati a b.m. durante un'ora con 60 cc. d'alcool saturato con acido cloridrico gazoso. Questo procedimento diede un effetto negativo perchè dopo il raffreddamento tutta la quantità del fenilidrazone inalterato si separò.

La trasformazione del fenilidrazone era effettuata facilmente quando 4 gr. di questo composto erano riscaldati durante 2 ore a 260° con 0,1 gr. di $NiCl_2$. Terminata la reazione il prodotto era disciolto in benzene, bollito con nero animale e filtrato. Dalla soluzione concentrata cristallizza il composto grezzo. Per purificarlo l'abbiamo disciolto nell'acetone diluito — dal quale si separa amorfo — e poi nel benzene bollente, dal quale si separa come polvere cristallina giallastra fondente a 169°. Si scioglie nell'alcool, nell'etere, nel benzene e nell'acetone; tinge il legno di abete in violetto.

trov. %: N 4,9.

per $C_{20}H_{15}ON$ calc. : 4,9.

2,3-Acetanaftilenindolo

L'acenaftenone era preparato secondo le indicazioni di De Fazi [9] e 2 gr. del suo fenilidrazone era trattato con 20 cc. di soluzione alcoolica di acido cloridrico gazoso. Si forma un deposito bruno che si

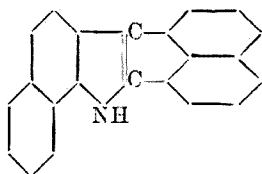
[9] Questa Gazzetta, 54. 661 (1924).

scioglie a caldo. Dopo riscaldamento a b.m. durante un'ora l'addizione d'una scarsa quantità d'acqua ha precipitato le impurezze meno solubili. Nel filtrato diluito con acqua fino all'opalescenza si è separato l'acenaftilenindolo in forma d'una polvere gialla. Perchè la separazione delle impurezze dall'acenaftilenindolo mediante la cristallizzazione era molto difficile l'abbiamo purificato sublimandolo a 200° sotto pressione di 30 mm. Separato in queste condizioni si presenta in lamelle lunghe ranciate fondenti a 200° che non tingono il legno di abete. L'abbiamo ricristallizzato da etere.

trov. %: N 6,0.
per $C_{18}H_{11}N$ calc. : 5,8.

Il peso molecolare fu determinato con metodo ebullioscopico:

0,1042 gr. in 15,1 gr. d'etere; inalzamento p. eb. 0,06.
trov. %: M 241.
calc. : 241.

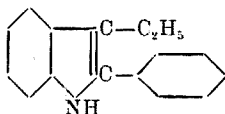
2,3-Acenaftilen-6,7-benzoindolo

2 gr. dell'α-naftilidrazone di acetofenone venne trattato con 20 cc. d'una soluzione alcoolica calda d'acido cloridrico gazoso. Dopo raffreddamento si separarono cristalli bruni fini, che vennero purificati per ricristallizzazione dal benzolo con uso di nero animale. Il composto ottenuto è facilmente solubile nel benzene, nell'etere e nell'acetone, assai difficilmente solubile nell'alcool. Cristallizza in aghetti giallo-bruni fondenti a 256°.

trov. %: N 4.9.
per $C_{22}H_{13}N$ calc. : 4,8.

Il picrato era ottenuto per riscaldamento nel benzolo delle quantità equimolecolari dei componenti in forma di lucenti aghi neri che fondono a 260°.

trov. %: N 11,1.
per $C_{28}H_{16}N_4O_6$ calc. : 11,1.

I due precedenti derivati dell'acenaftilene che si può anche ottenere con $NiCl_2$ sono colorati come anche l'acenaftilene stesso.

2-Fenil-3-etilindolo.

Si riscaldano a b. m. 5 gr. di fenilidrazina e 3,5 gr. di propilfenilchetone durante 15 minuti ed il prodotto, disseccato, si distilla sotto pressione ridotta. Fra 190° e 250° sotto pressione di 15 mm. passa un liquido giallo, che nella parte bollente a temperatura superiore contiene una considerevole quantità del composto indolico, che si forma evidentemente anche senza uso di un catalizzatore. Nonostante la parziale decomposizione, si analizzò la frazione bollente alcuni gradi sopra 190° 15 mm.

trov. %: N 12,0.

per $C_{16}H_{18}N_2$ calc. : 11,8.

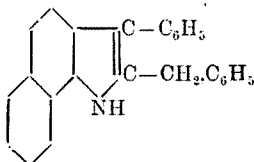
Gr. 4 del menzionato e parzialmente decomposto fenilidrazone venne riscaldato con 0,1 gr. $NiCl_2$ a 200° durante un'ora ed alla fine della reazione la temperatura venne elevata per poco tempo a 240°. Il prodotto venne esaurito con benzene e distillato a 240° sotto pressione di 30 mm. Il feniletilindolo si presentò come un olio denso giallo che si solidificò dopo raffreddamento. Venne esaurito con etere di petrolio nell'apparecchio di Soxhlet e la soluzione fornì dopo concentrazione il composto puro in piccoli cristalli fondenti a 65°. Il rendimento è 55 %.

Il feniletilindolo tinge il legno di abete in rosso-violetto.

trov. %: N 6,6.

per $C_{16}H_{15}N$ calc. : 6,3.

L'azione del cloruro di picrile sul feniletilindolo fornisce un composto picrilico che si idrolizza pure nell'alcool diluito.

2-Benzil-3-fenil-6,7-benzoindolo

Gr. 5 di dibenzilchetone e 3,7 gr. di α-naftilidrazina venne riscaldata a b. m. durante 10 minuti e poi raffreddato con ghiaccio. L'idrazone solidificato venne disciolto in alcool bollente da cui cristallizza,

dopo raffreddamento, in aghetti incolori, fondenti a 105° che si colorano presto in violetto ed in 2-3 settimane si trasformano in una densa massa resinosa.

trov. %: N 8,9.

per $C_{25}H_{21}N_2$ calc. : 8,7.

Gr. 3 di naftilidrazone trattato con 40 cc. di soluzione alcoolica d'acido cloridrico e riscaldato con acqua calda reagisce subito precipitandosi un deposito cristallino. Il prodotto raccolto e lavato con ammoniaca diluita fu cristallizzato da alcool diluito. Il composto indolico ottenuto con ricavo di 85 % cristallizza in aghetti, che hanno un leggiero tono violetto, non tingono il legno di abete e fondono a 155-156°.

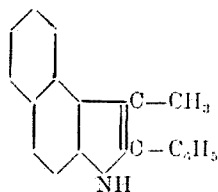
trov. %: N 4,4.

per $C_{25}H_{19}N$ calc. : 4,2.

2-Fenil-3-metil-4,5-benzoindolo

C—CH_3

C — C_6H_5

NH

Gr. 7 di β naftilidrazina e 5 gr. di propiofenone furono riscaldati a b. m. durante 5 minuti. Il prodotto della reazione, colorato in rosso-ciliegio che totalmente non si solidifica a 0° venne distillato sotto pressione ridotta. A 270-290° sotto 15 mm. si sviluppò abbondantemente ammoniaca e passò un olio giallo che si solidificò nel recipiente. Il prodotto così ottenuto fuse a 110° essendo il fenilmetilbenzoindolo un poco impuro. Per identificarlo venne preparato il medesimo composto nel modo solito. Per questo scopo venne riscaldato a 225° durante un ora un miscuglio di 5 gr. di β naftilidrazone del propiofenone in istato grezzo e 0,1 gr. di $NiCl_2$. Il prodotto fu sciolto in benzene e la soluzione filtrata e concentrata per evaporazione, depose 2 gr. di fenilmetilbenzoindolo ancora impuro. La medesima quantità di naftilidrazone venne riscaldata senza alcun catalizzatore alla temperatura di 240°. Lo sviluppo dell'ammoniaca cominciò ad esser più energico a questa temperatura, ma in generale la reazione avvenne in un modo meno vivo che in presenza d'un catalizzatore e per ultimarla in un'ora fu necessario di innalzare la temperatura a 250°. Il prodotto fu isolato nel modo già descritto. Il composto grezzo ottenuto secondo i diversi metodi fu estratto con etere nell'apparecchio di Soxhlet e dopo l'evaporazione

dell'etere venne cristallizzato da alcool diluito. Il composto puro si presenta in piccoli aghetti d'un tono giallastro fondenti a 115°.

trov. %: N 5,4.

per $C_{19}H_{15}N$ calc. : 5,4.

Nessun metodo di quelli menzionati nell'ultima nota ha potuto fornirci il picrato di questo indolo.

* * *

Le nostre osservazioni sull'impossibilità d'ottenere gli indoli partendo dai fenilidrazoni sostituiti nel nucleo della fenilidrazina con gruppi negativi sono state confermate di nuovo dal p-bromofenilidrazone dell'acetone e dell'acetofenone come anche dal m-nitrofenilidrazone dell'acetone. Ci siamo convinti che nessun metodo per la trasformazione dei fenilidrazoni in indoli studiato da noi possa dare risultati positivi. La sostituzione di questo genere non impedisce eccezionalmente la formazione del nitrotetraidrocarbazolo partendo dal p-nitrofenilidrazone del cicloessanone ([10]) ma i nostri tentativi per trasformare in modo analogo il 2,4-dinitrofenilidrazone furono senza effetto.

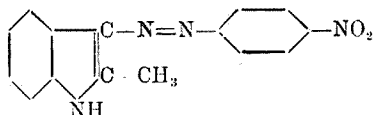
* * *

Per la copulazione degli indoli coi diazocomposti ([11]) nella posizione 3 si è mostrato come il più adatto il p-nitrodiazobenzolo che forma azocomposti bene cristallizzati.

2-metil-3-p-nitrobenzolo-azoindolo

C—N=N—C_6H_4—NO_2

C · CH_3

NH

1/100 della grammo molecola di p-nitranilina venne disciolta e il liquido venne mescolato con una soluzione concentrata e raffreddata di

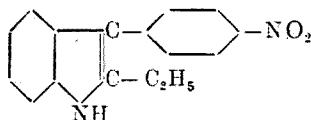
([10]) *Borsche*, Ann., 359, 49 (1908). ([11]) *Wagner*, Ann., **242**, 384 (1887); *Fischer* e *Hepp*, Ber., **19**, 2221 (1886); *Plancher* e *Soncini*, questa Gazzetta, **32**, II, 452 (1902); *Pauly* e *Gundermann*, Ber., **41**, 4004 (1908).

acetato sodico. Il prodotto ottenuto venne versato in una soluzione alcoolica della calcolata quantità di 2-metilindolo mentre la si turbinò fortemente. La soluzione rossa depose un precipitato rosso-scuro che venne raccolto e cristallizzato da alcool. L'azocomposto forma aghetti rossi che imbruniscono a 210° e fondono a 219-220°.

trov. %: N 20,1.
per $C_{15}H_{12}O_2N_4$ calc. : 19,9.

In modo analogo fu preparato il 2-fenil-3-p-nitrobenzolo-azoindolo che cristallizza in lamelle bleu-nere lucenti che fondono a 280°.

2-Etil-3-p-nitrobenzolo-azoindolo

(formula di struttura: C—C₆H₄—NO₂ ; C—C₂H₅ ; NH)

Il miscuglio del 2,3 dimetilindolo e del 2-etilindolo che fu preparato per riscaldamento a 240° di 27,5 gr. del fenilidrazone del butanone e di 0,2 gr. $NiCl_2$ venne distillato in corrente di vapore, in quell'occasione si osservò che l'etilindolo distilla più facilmente che il suo isomero. Per determinare la proporzione nella quale si formano quei due composti indolici venne adottata la copulazione con p-nitrodiazobenzolo. A questo scopo vennero disciolti in 50 cc. d'alcool 4 gr. del miscuglio degli indoli e 16 gr. di acetato sodico e dopo l'addizione d'acqua fino alla formazione d'una emulsione e dopo raffreddamento con ghiaccio il liquido ottenuto venne trattato con una soluzione non troppo diluita della quantità calcolata di cloruro del p-nitrodiazobenzolo. Il precipitato rosso che si formò venne raccolto, lavato e disseccato. Il suo peso di 1,7 gr. mostra che il 2-etilindolo forma il 20 % del miscuglio. L'azocomposto cristallizza da alcool diluito. Dopo la separazione delle impurezze più o meno solubili, lo si ottiene in cristalli rosso-scuro. Fonde a 60°.

trov. %: N 18,8.
per $C_{16}H_{14}N_4O_2$ calc. : 19,0.

Poznan. — Istituto di Chimica organica dell' Università.

MOLES E. — **Dieci anni di ricerche sui gas** [1].

Nell'attuale sistema dei pesi atomici, basato sulle idee del Cannizzaro, l'elemento che si prende come principale termine di confronto è l'ossigeno.

Siccome per la maggior parte degli elementi non è facile ottenere i composti ossigenati in un grado rigoroso di purezza, è stato necessario adottare anche un certo numero di campioni secondari tra i quali i più importanti sono: Ag, Cl, Br, J, N, C, S.

Nel caso dell'argento per esempio, il peso atomico è stato determinato servendosi dei rapporti:

O : N : Ag	O : Br : Ag
O : Cl : Ag	O : J : Ag

per modo che esso dipende dai pesi atomici dell'azoto e degli alogeni.

Da molti anni si discute intorno alla precisione dei risultati ottenuti sia con i metodi chimici, che con i metodi chimico-fisici.

Con i metodi chimico fisici i pesi atomici si stabiliscono in base a rapporti diretti con l'ossigeno; ma la loro precisione è soltanto limitata. Al contrario i metodi chimici presentano una precisione in apparenza maggiore, ma in questo caso i rapporti vengono stabiliti per vie indirette.

Noi perciò riteniamo che sia conveniente accrescere fino al possibile la precisione dei metodi chimico fisici poichè essi sono gli unici che permettono di stabilire i pesi atomici degli elementi in base a rapporti diretti con l'ossigeno.

Criteri su cui sono basati i metodi chimico-fisici.

I metodi chimico-fisici si basano su la legge di Avogadro. Infatti si può scrivere:

$$\frac{M}{M_1} = \frac{L}{L_1}$$

[1] **Conferenza tenuta nell'Istituto Chimico dell'Università di Roma il 19 maggio 1926.**

dove M ed L rappresentano rispettivamente i pesi molecolari ed i pesi dei litri normali (densità assoluta) dei gas.

Se M_1 e L_1 sono i valori del peso molecolare e del litro normale dell'ossigeno potremmo scrivere per tutti gli altri gas:

$$M = M_1 \frac{L}{L_1}$$

Ma la legge di Avogadro, al pari delle altre leggi dei gas, è solamente una legge limite. Eccettuato l'elio, unico gas perfetto, e l'idrogeno e il neon, gas più che perfetti, (nei quali $\frac{P_0V_0}{PV} < 1$), tutti gli altri gas si considerano imperfetti perchè più compressibili di quanto stabilisce la legge di Boyle ($P_0V_0/PV > 1$). In essi pertanto il litro normale contiene un numero di molecole maggiore di quello che si calcola dalla legge di Avogadro.

Per calcolare il vero peso molecolare occorre allora correggere il peso del litro normale. Questa correzione venne espressa dal Guye con $1 + \lambda$. Il litro normale e vero sarebbe perciò:

$$\frac{L}{1+\lambda} \quad \text{e} \quad \frac{L_1}{1+\lambda_1}$$

e il peso molecolare vero sarebbe dato da $M = M_1 \frac{L}{L_1} \cdot \frac{1+\lambda_1}{1+\lambda}$

L'espressione $M_1 = \frac{1+\lambda_1}{L_1} = 32 \frac{1+0,00090}{1,42892}$ corrispondente all'ossigeno rappresenta una costante: il *volume molecolare normale*.

Metodi seguiti per la determinazione del peso del litro normale (densità assoluta di un gas).

Il litro normale viene definito:

il peso del litro a 760 mm. e 0°, ridotto al livello del mare ed alla latitudine di 45° (Guye).

I metodi per determinare il peso del litro normale sono i seguenti:

a) metodo dei palloni, detto di Regnault;

b) metodo del volumetro;

c) metodo della microbilancia.

METODO *a*) — Il metodo di Regnault, seguito da Rayleigh e Leduc e modificato nel Laboratorio di Guye di Ginevra, consiste nell'impiego di differenti palloni la cui capacità è compresa tra 200 e 800 cc.

L'impiego di palloni molto più grandi (proposto da Morley) non consigliabile perchè rende più difficile la manualità dell'operazione senza che si possano raggiungere risultati più esatti.

Questi palloni tarati, costruiti in vetro senza difetti, con il collo saldato a un rubinetto, sono provvisti di contrappesi dello stesso vetro della stessa capacità, della stessa superficie esterna, ma di peso leggermente maggiore.

Si fa prima il vuoto nei palloni posti nel ghiaccio pesto, senza però oltrepassare 0,1 mm. Un vuoto troppo spinto provoca la distruzione della pellicola gassosa nell'interno del pallone e produce un errore nei risultati.

Si pesano quindi i palloni vuoti (si fa sempre la doppia pesata a carica costante) e si riempiono ad una pressione vicina a 760 mm., tenendoli sempre immersi nel ghiaccio pesto ; quindi si pesano nuovamente ed infine si tornano a vuotare per poi pesarli un'ultima volta vuoti.

Il peso del gas si deduce dalla differenza tra il peso medio del pallone vuoto, prima e dopo riempimento, ed il peso del pallone pieno.

Si è costretti ad operare in questo modo perchè ogni volta che si immerge il pallone nel ghiaccio si ha una piccola perdita di peso che è dovuta alla solubilità del vetro. Per le stesse ragioni, prima di ogni pesata, vengono immersi nel ghiaccio anche i contrappesi.

Noi riteniamo condizione essenziale che ciascun gas venga preparato con molti metodi diversi e con prodotti di provenienze diverse, e che i valori medi ottenuti siano concordanti tra loro. Solamente così si arriva alla sicurezza di eliminare gli errori sistematici di preparazione.

Per quello che riguarda la purificazione dei gas, gli apparecchi, costruiti come sempre in vetro saldato in modo da poter lavorare con un vuoto più perfetto possibile, sono stati descritti già tante volte che ci sembra superfluo parlarne ([2]).

Basterà ricordare che questi apparecchi si compongono sempre di due parti :

a) parte destinata alla purificazione chimica ;

b) parte destinata alla purificazione fisica.

([2]) *E. Moles*, Journ. Chim. Phys., **14**, 389 (1916); *E. Moles* ed *T. Batuecas*, Journ. Chim. Phys., **17**, 537 (1919); *E. Moles* ed *R. Miravalles*, An. soc. esp. Fis. Quim., **24**, 356 (1926).

La purificazione chimica deve essere la più semplice possibile; un eccessivo accumulo di reattivi di purificazione determina molto spesso la formazione di *impurezze secondarie*.

Non bisogna inoltre dimenticare che il comportamento dei reattivi nel vuoto non è sempre paragonabile a quello nelle condizioni ordinarie.

Una precauzione indispensabile è quella di intercalare sempre dei filtri (per es. tubi ripieni di lana di vetro) dietro ai lavatori a liquido anche se questi sono muniti di perle e di rottami di vetro. È un fatto ormai accertato che le bolle di gas trasportano sempre delle vescicolette di liquido reattivo.

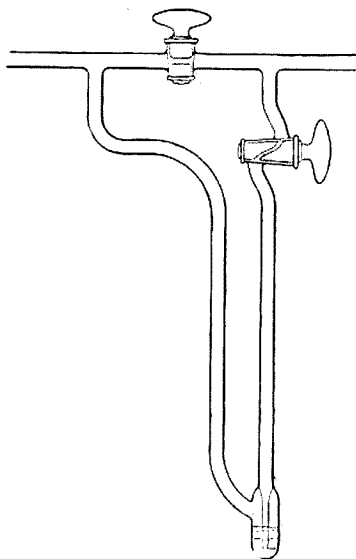



Fig. 1. - **Modello di gorgogliatore.**

La purificazione fisica, alla quale si è spesso attribuita una troppo grande efficacia, deve essere eseguita con una cura tutta speciale.

Semplici distillazioni frazionate o sublimazioni frazionate non sono generalmente sufficienti per raggiungere il grado di purezza desiderato. Noi abbiamo potuto constatare questo fatto con gas incolori accompagnati da impurezze colorate (per es. acido bromidrico con bromo, acido iodidrico con iodio) anche quando il punto di ebollizione del gas è molto differente da quelli delle impurità ad esso mescolate.

Le distillazioni, ripetute 15 e 20 volte, hanno sempre fornito un gas non ancora del tutto purificato.

Invece l'impiego dei lavatori tra le ampolle destinate alla distillazione ha reso grandi servigi. Noi usiamo il piccolo modello rappresentato nella fig. 1 nel quale l'ampolla ha una capacità di circa 1 cc. in modo che basta solo mezzo cc. di gas liquefatto per ottenere il gorgogliamento del resto del gas.

La velocità del gas che passa attraverso al recipiente di lavaggio deve essere piccola, e la temperatura deve essere regolata in modo che il volume del liquido e la pressione si mantengano sensibilmente costanti.

Come d'ordinario si scartano i prodotti di testa e di coda e si utilizza solo la frazione media. Uno o due lavatori sono sufficienti per ottenere un gas puro (incoloro).

Alcune volte i gas con i quali si lavora contengono delle impurezze che formano con essi sistemi stabili resistenti al lavaggio ed anche alla diffusione frazionata attraverso pareti porose (porcellana).

Questo fatto si è potuto constatare nel caso del FCH_3 (ottenuto con la decomposizione termica dell'$FN(CH_3)_4$, che resta sempre mescolato con metano ([3]) e nel caso degli acidi bromidrico e iodidrico e del cloruro di metile preparati con metodi nei quali si usa fosforo elementare ([4]).

Il primo, malgrado tutte le precauzioni prese, possiede sempre una densità troppo debole; i tre ultimi sono accompagnati da un'impurezza pesante che non si riesce in nessun modo ad eliminare e danno sempre una densità troppo elevata.

In tutti questi casi si arriva ad un prodotto finale di composizione costante, che ha una densità costante, in modo che, se si fosse preparato il gas con un solo metodo, si sarebbe stati condotti, come è accaduto ad altri autori, a ritenere esatti dei valori errati.

Esiste anche un altro fattore che esercita una forte influenza sul successo della purificazione chimica: l'umidità, che, in piccole tracce, viene tenacemente trattenuta dalle pareti di vetro. E' estremamente difficile asciugare completamente gli apparecchi di vetro ed il solo mezzo efficace consiste nel lavarli ripetutamente con lo stesso gas che si deve purificare ([5]).

Correzioni da apportare al peso del litro normale.

Nelle determinazioni del peso del litro di gas eseguite con il metodo dei palloni bisogna tenere conto delle seguenti correzioni:

a) *Contrazione dei palloni vuoti.* — Questa causa di errori, che era passata inosservata per lunghi anni, fu scoperta e misurata per la prima volta, nel 1885 dal fisico italiano Agamennone ([6]), e venne confermata più tardi indipendentemente da Lord Rayleigh (1888) ([7]).

([3]) *F. Gonzalez*, An. soc. esp. Fis. Quim., **20**, 539 (1922). ([4]) *E. Moles*, Journ. Chim. Phys., **14**, 389 (1916); *E. Moles* ed *R. Miravalles;* An. soc. esp. Fis. Quim., **24**, 356 (1926); *T. Batuecas*, An. soc. esp. Fis. Quim., **23**, 343 (1925); Id., **24**, 528 (1926). ([5]) *Sherwood*, J. Am. Chem. S., **40**, 1645 (1918); *D. H. Bangham* ed *F. P. Burt*, Proc Roy. Soc., **105**-A, 481 (1924); *E. Moles*, loc. cit.,; *Moles* ed *Miravalles*, loc. cit., An. soc. esp. Fis. Quim., **23**, 223 (1925). ([6]) *Agamennone*, Rendic. Ac. Lincei, **1**, 105 (1885). ([7]) *Lord Rayleigh*, Proc. Roy. Soc., **43**, 362 (1888).

Quando si fa il vuoto in un pallone esso subisce, a causa della pressione esterna, una piccola contrazione, vale a dire una diminuzione di volume che provoca un aumento apparente del peso del pallone vuoto, perchè il volume di aria da esso spostato è più piccolo di quello spostato dal pallone pieno.

In collaborazione con il dott. Miravalles eseguimmo uno studio di questa contrazione ([8]) applicando metodi differenti e usando palloni di vetro di provenienze diverse nei quali lo spessore delle pareti era molto differente ed il cui volume era compreso tra 200 e 400 cc. Siamo arrivati alla conclusione che, per i palloni sferici, la contrazione ubbidisce sempre alla formula empirica:

$$C = \frac{V}{p} 15{,}5 \times 10^{-6} \text{ cc.}$$

dove V è il volume del pallone in cc. e p il peso del vetro del pallone escluso il rubinetto.

Il rapporto tra la contrazione e il quoziente V : p era stato già dedotto da Lord Rayleigh.

La correzione da apportare al peso del litro si ricava dalla formula moltiplicando per il peso di 1 cc. di aria nel luogo dell'esperienza.

L'applicazione di questa correzione è tanto più necessaria quanto più piccolo è il peso del litro di gas in esame.

b) *Correzioni di altitudine e latitudine.* — La definizione del litro normale richiede la riduzione alle condizioni normali di pressione e di temperatura. Essendo stato eseguito il riempimento del pallone a 0° basta moltiplicare il peso del litro per il rapporto tra la gravità nel luogo dell'esperienza, e la gravità al livello del mare ed alla latitudine di 45°, cioè $g_{45} = 980{,}62$ cgs. Il peso del litro normale diviene allora:

$$L_0 = L \times \frac{g}{g_{45}}$$

Nelle misure esatte occorre tenere conto dell' altitudine della località nella quale si trovano i palloni ed il barometro, e della sua posizione in rapporto al luogo nel quale è stato determinato g, introducendo nel valore di questa le correzioni necessarie (in genere molto piccole). Molto spesso si è trascurato di fare questa correzione, e ciò ha portato a gravi errori, come nel caso dell'ossigeno.

([8]) *E. Moles* ed *R. Miravalles*, Journ. Chim. Phys., **21**, 1 (1924).

c) *Riduzione delle pesate al vuoto.* — Trovandosi il gas nel vuoto ed essendo stata fatta la pesata con un contrappeso dello stesso volume della stessa superficie e un po' più pesante, basta correggere i pesi che servono a stabilire l'equilibrio. La correzione che viene apportata al litro è sempre negativa e può essere rappresentata da:

$$-\frac{L}{S} \times \pi$$

dove L è il peso in gr. del litro, S la densità del materiale con il quale sono stati costruiti i pesi, e π il peso medio di 1 cc. di aria nelle condizioni dell'esperienza.

d) *Compressibilità del gas.* — Quando il riempimento dei palloni non è stato eseguito esattamente a 760 mm. occorre apportare una piccola correzione per la compressibilità del gas. Questa correzione positiva o negativa, viene determinata sperimentalmente ed è rappresentata dall'espressione: α (760–H) in cui H è la pressione di riempimento.

Cause di errori e limiti di precisione delle misure.

Le cause di errore possibili nella determinazione del peso del litro del gas possono venire raggruppate come segue:

a) errori delle pesate;

b) errori nella misura della pressione;

c) errori nella misura della temperatura.

Per le pesate si impiegano sempre bilancie di precisione poste in ambienti a temperatura costante e protette con una doppia custodia. I pesi vengono accuratamente controllati con i pesi campione. Gli errori dovuti alla condensazione di umidità o al deposito di pulviscolo sulla superficie del pallone, vengono compensati con quelli, dovuti alle stesse cause, nel contrappeso. Ciò nonostante si deve tenere presente la perdita di peso dovuta alla solubilità del vetro, e la formazione nell'interno del pallone, di una pellicola di gas assorbito.

Per ovviare al primo inconveniente, il pallone e il contrappeso vengono sottoposti allo stesso trattamento (cosa che non sempre è stata fatta) e si prende la media dei pesi del pallone vuoto prima e dopo il riempimento.

Per quello che riguarda il secondo inconveniente, il compianto Prof. Guye, con la perspicacia che ha spesso mostrato, aveva sempre raccomandato di non lavorare con vuoti troppo spinti al fine di non

distruggere la pellicola assorbita, di variare la pressione del vuoto e di usare palloni di volume differente e quindi di superficie interna differente, per compensare nella misura del possibile gli errori.

Gli studi recenti sugli assorbimenti dei gas da parte delle pareti di vetro, eseguiti da Burt e dai suoi collaboratori (9), e anche da noi con l'aiuto del dott. Crespi (10), mostrano che l'assorbimento segue in tutti i casi la regola di Freundlich :

$$\alpha = K.P^{\frac{1}{n}}$$

n cui n è compresa tra 2 e 12.

Sembra che i gas più solubili in acqua (NH_3,HBr,HI) siano anche quelli più fortemente assorbiti. Al contrario non esiste nessun rapporto tra l'assorbimento e la volatilità, o la natura del gas.

L'espressione qui sopra riportata indica che la caduta di α verso le piccole pressioni è tanto più rapida quanto più grande è il valore di n. Vale a dire che la pellicola gassosa resta conservata in gran parte fino a pressioni molto piccole.

Da ciò appare la convenienza di non lavorare con vuoti eccessivamente spinti.

L'usanza seguita anche di recente da alcuni sperimentatori, di lavorare ponendo grande attenzione a fare il vuoto praticamente completo è perciò *da sconsigliare in maniera assoluta*. Abbiamo potuto effettivamente dimostrare (11) che nelle misure di Scheuer sui gas O_2,NO,HCl, NH_3,SO_2 eseguite con il metodo dei palloni e con quelli dei volumetri, la condensazione prodotta dall'aria liquida provoca un brusco assorbimento del gas (equivalente ad un vuoto molto spinto) che determina la rottura della pellicola gassosa.

Effettivamente i lavori di Scheuer, ottenuti con il metodo del volumetro, e da me ricalcolati, risultano costantemente troppo elevati poichè al peso del gas si era aggiunto il peso della pellicola.

Esperienze eseguite da noi sul peso della pellicola di differenti gas in un pallone della capacità di un litro, ed altre calcolate dai risultati di Burt, ci hanno permesso di confrontare le differenze riscontrate tra le misure di Scheuer (12) e i pesi determinati da noi :

(9) *F. P. Burt* ed *D. H. Bangham*, Proc. Roy. Soc, **105-A**, 481 (1924); Journ. Phys. Chem., **29**, 113 e 540 (1925). (10) *E. Moles* ed *M. Crespi*, An. soc. esp. Fis. Quim., **24**, 210 e 452 (1926). (11) *E. Moles*, Ber. deut. chem. Ges., **59**, 740 (1926). (12) *O. Scheuer*, Sitzb. Wiener Ak. Wiss., **123**, II-a, 373 (1914).

Peso del litro di	Pallone	Volumetro	$\Delta \times 10^4$ gr.	Gas assorbito (trovato) gr.
O_2	1,42909	1,42912	0,3	0,4
NO	1,34007	1,34017	1,0	
ClH	1,63914	1,63923	0,6	0,9
NH_3	0,77088	0,770995	1,2	1,8
SO_2	2,92682	2,92755	7,3	4,3

I valori dell'ultima colonna rappresentano dei valori limiti. Se si tiene conto dell'ordine di grandezza, si vede che la concordanza è soddisfacente.

La misura della pressione può apparentemente essere portata ad una grande precisione con l'impiego di catetometri e di barometri multipli. Un grande perfezionamento si può realizzare ponendo i barometri in recipienti a temperatura costante [13], (come già fecero Morley e Leduc) [14]. Ma accanto a queste precauzioni evidentemente buone, si trascurano troppo spesso alcune cause di errori più grossolane.

Da una parte quando si ha un vuoto troppo spinto la lettura non si può più fare sul barometro e si è obbligati a utilizzare i vacuometri.

D'altra parte non si tiene conto dell'influenza più o meno grande che può essere esercitata dal gas sulla tensione superficiale del mercurio.

La precisione che si può raggiungere impiegando i vacuometri (tipo Mc. Leod) è stata già discussa da Ramsay e da altri Autori [15]. E' stato dimostrato che le indicazioni sono precise solo in ambiente di aria, di azoto e di idrogeno.

Se poi si fa la lettura del vuoto nel Mc. Leod e quella del riempimento nel barometro, non si elimina l'effetto superficiale del gas, cosa che può portare ad errori sistematici da 0,1 a molti decimi di millimetro; di qui appare l'inutilità di fare la lettura a $\pm$ 0,01 mm. con un catetometro. E' perciò preferibile di misurare il vuoto sempre sul barometro, cosa che si può fare con sufficiente precisione a condizione di non lavorare con vuoti troppo spinti. A nostro parere è molto più consigliabile l'uso, che noi seguiamo da molto tempo, di intercalare tra il barometro ed i palloni un manometro compensatore riempito con un

(13) *Morley*, Smithsonian Cont. n. 980 (1895); Zeit. phys. Chem., **20**,6 8 (1890).
(14) *A. Leduc*, Recherches sur les gaz, Paris 1898. (15) *M. W. Travers*, Exp. Unte suchnng von Gasen (1905); *L. Dunoyer*, La technique du vide Paris (1924); *F. H. Newman*, The production and measurement of low pressures London (1925).

liquido leggero senza tensione di vapore sensibile (olio di paraffina di d = 0,87) ([16]). Questo manometro offre i seguenti vantaggi:

In primo luogo nella camera bassa del barometro si ha sempre aria asciutta ed il menisco non subisce deformazioni; in secondo luogo essendo l'olio di paraffina 16 volte più leggero del mercurio, si avrà che ad uno spostamento appena sensibile nel barometro corrisponderà uno spostamento considerevole nel manometro cosa che permette di stabilire l'equilibrio con molta esattezza.

Questo dispositivo si è mostrato utilissimo nel caso di gas che attaccano il mercurio (HBr,HI).

La temperatura del ghiaccio pesto, lavato con acqua distillata, può essere considerata definita a meno di 0,01°; cosa che ci assicura una sufficiente esattezza. Bisogna solo eliminare ogni tanto l'eccesso di acqua.

La precisione dei risultati sarà perciò compresa nei limiti seguenti:

a) per le pesate, prese tutte le precauzioni ed ammettendo un peso medio di 1 gr. per un litro di gas:

$$1{,}0000 \pm 0{,}00002, \text{ cioè: } \frac{1}{50.000}$$

b) per la pressione si riesce con il catetometro a leggere:

$$0{,}01 \div 0{,}02 \text{ mm. dunque: } 760{,}00 \pm 0{,}02 \text{ cioè: } \frac{1}{38.000}$$

$$\text{per la temperarura: } 273{,}00 \pm 0{,}01 \text{ cioè: } \frac{1}{27.300}$$

Questi sono limiti superiori, nella pratica si raggiungono.

METODO *b*). — Un apparecchio di volume noto unito ad un barometro, cioè un volumetro, viene riempito di gas puro a 0° e ad una pressione vicina a 760 mm. di mercurio. Il peso di gas viene determinato sia impiegando un gassogeno pesato prima e dopo lo sviluppo (volumetro per spostamento) sia condensando il gas in un'ampolla contenente del carbone e raffreddata con l'aria liquida (volumetro per condensazione). Le pesate vengono sempre eseguite facendo uso di convenienti contrappesi ([17]). Occorre correggere i pesi per la riduzione al vuoto

([16]) *E. Moles*, Journ. Chim. Phys., 14, 389 (1916). ([17]) *Guye*, Mem. Soc. Phys. Hist. naturelle, Ginevra, 35, 547 (1908); Zeit. anorg. Chem., 64, 1 (1909); *E. Moles*, Journ. Chim. Phys., 19, 283 (1921).

come è stato già indicato in precedenza. Mantenendo il volumetro a 0° sarà necessario apportare alla pressione letta le correzioni di temperatura di latitudine e di altitudine. In questa maniera si giunge al peso del litro normale (densità assoluta). E' necessario naturalmente tenere conto anche di piccole deviazioni in rapporto alla pressione di 760 mm. e aggiungere la correzione della compressibilità.

In questo metodo, che è solo applicabile a gas che non attaccano il mercurio e che possono venire preparati con metodi molto semplici, si riscontrano costantemente due cause di errore:

1. azione del gas sul menisco inferiore del barometro (poichè esso si trova sempre in diretto contatto con il gas);

2. perturbazioni della pellicola gassosa nell'interno del volumetro, nel caso in cui si operi per *condensazione*.

Queste cause di errore sono difficili ad eliminare e rendono il metodo meno esatto del precedente.

Metodo c). — Questo metodo è basato sul principio di Archimede. Un galleggiante in vetro, o meglio in quarzo, molto leggero, sospeso al braccio di una leva e munito di un indice molto fino e posto nell'interno di un recipiente di veiro nel quale si può fare il vuoto. Questa custodia è posta nel ghiaccio e si trova raccordata ad un barometro e ad un gassometro ([18]). Si riempie prima il recipiente con un gas di cui si conosce bene la densità (ossigeno) fino al momento che l'indice si trovi esattamente alla posizione di 0. Si legge la pressione P. Si fa il vuoto e s'introduce il gas di cui si vuole determinare la densità portando di nuovo l'indice a 0. Si legge la pressione corrispondente P_1. Abbiamo così:

$$\frac{P}{P_1} = \frac{D'}{D} \quad \text{da cui } D' = D \frac{P}{P_1}$$

dove D rappresenta la densità assoluta del gas preso come campione. Questo metodo offre considerevoli vantaggi per i gas che reagiscono facilmente con le sostanze organiche (grasso dei rubinetti) e permette di eseguire la misura con quantità di gas molto piccole, poichè le dimensioni dell'apparecchio si possono ridurre a piacere. Esso però è suscettibiie di errori dovuti all'azione del gas sul menisco del mercurio e all'effetto dell'assorbimento. Quest'ultimo si può eliminare in gran parte con l'impiego di galleggianti in quarzo. In ogni caso però, se

([18]) Ved. specialmente *A. St·ck* ed *G. Ritter*, Zeit. phys. Chem., 119, 333 (1926).

si volesse oltrepassare la precisione di 1/5000, l'operazione diverrebbe troppo complicata. Le correzioni che bisogna apportare quando si impiega questo metodo sono quelle che si riferiscono alla pressione. I valori ottenuti dipendono naturalmente dalla precisione che comporta il gas scelto come campione: in ogni caso *si deve assolutamente abbandonare l'impiego dell'aria come campione perchè, come si dimostrerà più avanti, la sua densità è variabile.*

Deviazione dalla legge di Avogadro. - Metodi per determinarla.

E' stato già in principio accennato alle deviazioni dalla legge di Avogadro. Questo fattore, molto importante nel calcolo esatto dei pesi molecolari dei gas, può venire determinato con due metodi differenti.

a) *Metodo diretto.* — E' quello delle isoterme. In un apparecchio conveniente si determina una serie di valori di p v e si estrapolano, sia con il calcolo, sia graficamente, il valore ideale di p_0v_0, per la pressione ideale di 0 mm. La deviazione dalla legge di Avogadro $1+\lambda$ viene espressa con il rapporto:

$$1 + \lambda = p_0v_0 / p_1v_1$$

dove p_1v_1 rappresenta il valore ad 1 atmosfera. Il metodo diretto fornisce dei buoni risultati per i gas in cui il punto critico è inferiore alla temperatura ambiente. Invece nei gas condensabili si sono riscontrate delle deviazioni nelle isoterme che non possono venire spiegate teoricamente e che sembra siano dovuti a errori metodici ([19]). In questi casi si possono ottenere valori normali con l'estrapolazione dell'isoterma ottenuta tra 1 atm. e 2/3 di atm.

b) *Metodo indiretto.* — Si determina una serie di valori del peso del litro a pressioni comprese tra un'atmosfera e 1/4 (per es. 2/3, 1/2, 1/3). Si riportano i pesi così ottenuti a 760 mm. con la formula generale dei gas. Con i valori cosi ottenuti L_1, $L_{2/3}$, $L_{1/2}$, $L_{1/3}$, si stabiliscono dei rapporti:

$$\frac{L_1}{L^2/_3} = pv; \quad \frac{L_1}{L^1/_2} = p'v'; \quad \frac{L_1}{L^1/_3} = p''v''; \quad \frac{L_1}{L^1/_4} = p'''v'''.$$

([19]) *T. Batuecas* ed *Ph. A. Guye,* **Journ. Chim. Phys., 20,** 308 (1923); *T. Batuecas,* Journ. Chim. Phys., **22**, 101 (1925); **An. soc. esp. Fis. Quim., 23**, 343 (1925); **24**, 528 (1926).

Basta allora ricavare le derivate:

$$\frac{\Delta pv}{\Delta p}; \quad \frac{\Delta p'v'}{\Delta p'}; \quad \frac{\Delta p''v''}{\Delta p''}; \quad \frac{\Delta p'''v'''}{\Delta p'''}.$$

ed estrapolare graficamente o aritmeticamente per $\Delta p = o$, cosa che fornisce il valore di λ. Questo metodo, che a prima vista sembra meno preciso di quello delle isoterme, fornisce dei risultati del tutto soddisfacenti sopratutto con i gas condensabili, e ha permesso di mettere in evidenza la validità per essi della legge delle densità limite.

Volume molecolare normale. — Abbiamo già indicato che essendo l'ossigeno la base del sistema attuale dei pesi atomici e molecolari, nel calcolo di questi ultimi, per i gas, interviene sempre il fattore:

$$32 \frac{1 + \lambda}{L_o}$$

il volume molecolare normale dell'ossigeno. Questo fattore dipende dai valori di $1 + \lambda$ e di Lo. In una revisione critica dei valori sperimentali di L_o [20] noi abbiamo mostrato che il valore più probabile per il peso del litro normale dell'ossigeno è Lo = 1,42892 $\pm$ 0,0000. Noi abbiamo anche confermato esattamente questo valore con nuove misure eseguite insieme coi Dottori Gonzalez e Crespi. I risultati molto recenti di Baxter e Starkweather [21] confermano pienamente quelli trovati da noi. Questo valore che io ho proposto ha sostituito quello generalmente ammesso Lo = 1,42905, che è basato su dei risultati che comportano dei piccoli errori malgrado il loro buon accordo apparente.

D'altra parte la revisione critica e sperimentale di $1 + \lambda$ intrapresa da Guye e Batuecas [22] ha provato che per lo scarto dalla legge di Avogadro il valore più probabile è $1 + \lambda = 1{,}00090$. Con questi dati si calcola per il volume molecolare normale $VM = 32 \frac{1{,}00090}{1{,}42892} = 22{,}4146$.

E' evidente che, malgrado tutta l'attenzione posta nella revisione dei risultati di altri autori, esiste un certo numero di fattori d'ordine personale che determinano degli scarti più o meno sensibili.

Questi fattori d'ordine personale possono essere eliminati se si prendono come base del calcolo i valori di $1 + \lambda$ e di L_o ottenuti da uno

[20] *E. Moles*, Journ. Chim. Phys., 19, 100 (1921); *E. Moles* ed *F. Gonzalez*, do., 19, 310 (1921). [21] *Baxter* ed *Starkweather*, Proc. Ac. Nat. Sc., Washington, 12, 20 (1926). [22] *Guye* ed *Batuecas*, loc. cit.; *E. Moles*, Ber. deut. chem. Ges., 59, 740 (1926).

stesso autore o nello stesso laboratorio. Questo ho fatto in una memoria recente ([23]). Si arriva così ai risultati seguenti:

Autori	Lo	Autori	1 + λ	R=32 (1 + λ) Lo
1. Leduc	1,42880	Leduc e Sacerdote	1,00076	22,4135
2 Rayleigh	1,42894	Rayleigh	1,00094	22,4151
3. Gray	1,42891	Gray e Burt	1,00096	22,4162
4. Jacquerod e Pintza	1,42917	Jacquerod et Scheuer	1,00097	22,4123
5. Moles e Batuecas	1,42890	Guye e Batuecas	1,00085	22,4139
6. Valore medio	1,42892	Valore Medio	1,00090	22,4146
		Media generale . . .		22,4143

I valori estremi di R sono quelli di Gray e di Jacquerod calcolati con valori pressochè identici di $1 + \lambda$. Al contrario i valori di L_o e $1 + \lambda$ determinati da Leduc e da Rayleigh, che differiscono considerevolmente. conducono a valori pressochè identici di R. In ogni caso si vede che gli scarti più forti in rapporto alla media sono inferiori a 1/10000.

L'errore che si riscontra nella media precedente è di $\pm$ 0,0005, cioè di 1/45.000.

L'aria come campione nella misura della densità dei gas.

La densità dell'aria (e la sua composizione) non è costante

E' un'abitudine molto comune ancora oggi di adottare l'aria come campione nelle misure della densita dei gas ([24]). E nei trattati di chimica, e nelle raccolte di costanti si trovano i valori delle densità riferiti all'aria, malgrado sia stato dimostrato che la densità dell'aria non è affatto costante.

Alcuni AA., dopo aver fornito essi stessi la prova della variabilità della densità, danno i loro risultati riferendoli all'aria come unità, il che è un errore. Il problema della variabilità della composizione e

([23]) *E. Moles*, Ber. deut. chem. Ges., 59, 740 (1926). ([24]) *A. Leduc*, Recherches sur les gaz, 1898; Masse du litre d'air, Publ. Bureau int. Sévres (1917); *Landolt-Börnstein*, Phys. chem. Tabellen, 5a ediz.

della densità dell'aria e i rapporti tra queste variazioni e la pressione e gli altri fattori esterni sono stati discussi da più di mezzo secolo dai più famosi chimici analisti e fisici. Basterà ricordare qui i nomi di Lewy, Regnault, von Jolly, Hempel, Berthelot, Morley, Leduc, Guye e suoi allievi, Benedict. Accanto ai chimici che con rara unanimità sono arrivati alla conclusione che la composizione dell'aria subisce delle piccole variazioni completamente indipendenti da fattori metereologici; i fisici e i chimico-fisici hanno constatato che la composizione (e quindi la densità) dell'aria subisce variazioni considerevoli dipendenti dalla pressione e dalla direzione del vento.

Noi andremo troppo per le lunghe se volessimo discutere dettagliatamente gli importanti lavori eseguiti in proposito. Ci limiteremo soltanto a riassumere quelli che si trovano in più diretta relazione con le nostre ricerche [25].

Nel 1875 il matematico americano Loomis emise l'ipotesi che le correnti fredde dovevano essere prodotte dalla caduta di aria fredda dalle regioni elevate dell'atmosfera. D'accordo con questa ipotesi le correnti dovrebbero essere accompagnate da una salita del barometro e nello stesso tempo l'aria dovrebbe presentare un tenore minimo di ossigeno (cioè una densità minima).

Questo fatto pareva confermato da Morley [26] che per diversi anni studiò la composizione dell'aria, facendone un gran numero di analisi.

Pressochè nello stesso tempo il fisico Jolly eseguì a Monaco per un anno lo studio sistematico delle densità dell'aria. Le misure molto esatte di Jolly [27] mostrano che la densità subisce variazioni considerevoli, le quali, secondo l'Autore sono in rapporto con la direzione del vento ecc.

Verso l'ultimo terzo del secolo XIX venne intrapreso un lavoro analitico di grande importanza con lo scopo di chiarire definitivamente questa questione.

Hempel, Kreusler e Morley, servendosi di campioni di aria presi contemporaneamente a Dresda, a Bonn e a Cleveland, eseguirono un grande numero di analisi i cui risultati mostrarono che le piccole variazioni nel tenore di ossigeno non apparivano dipendenti dalle condizioni esterne di pressione e temperatura.

[25] La bibliografia si trova nella Memoria di *F. G. Benedict:* The Composition of the Atmosphere, Washington, 1912 (Carnegie Inst. n. 166). [26] *E. W. Morley*, Am. Journ. of Sc., **18**, 168 (1879); Am. Chem. Journ., **3**, 1 (1881). [27] *Jolly*, Wiedeman's Ann., **6**, 32 (1879).

Le misure di densità e le analisi molto accurate eseguite da Leduc ([28]) mostrarono in maniera definitiva che le variazioni nella composizione dell'aria sono maggiori di quanto si ammetteva generalmente. Ciò nonostante Leduc non insiste troppo sui rapporti tra queste variazioni e le condizioni atmosferiche.

Dal 1910 sono state intraprese ricerche sulla densità dell'aria nel laboratorio di Guye a Ginevra.

Il Guye, dai risultati ottenuti da lui stesso e da quelli di altri Autori, concluse che: « tutti i massimi relativi di pressione non sono necessariamente accompagnati da una diminuizione nella densità, ma, al contrario, tutti i minimi di densità coincidono con dei massimi di pressione ».

Nel 1912 Benedict, direttore del Nutrition Laboratory a Washington pubblicò una serie considerevole di determinazioni del tenore in ossigeno dell'aria eseguite con metodi perfezionati ([29]).

Benedict arrivò alla conclusione che « le analisi fatte con aria presa presso il laboratorio non mostrano variazioni sensibili nel tenore di ossigeno durante il periodo compreso tra l'aprile 1911 e il gennaio 1912. Questa costanza si è mantenuta malgrado tutti i cambiamenti metereologici possibili. . . . ».

Tower, in uno studio critico dei lavori pubblicati fino al 1913, è arrivato anche ad ammettere che il tenore in ossigeno dell'aria subisce variazioni poco considerevoli, ma che in ogni caso queste variazioni non obbediscono a variazioni qualsiasi delle condizioni metereologiche esterne ([30]).

Posta la questione in questi termini noi abbiamo l'impressione che la legge di Loomis-Morley, tal quale Guye l'ha espressa, deve essere quella più in accordo con i fatti.

Abbiamo perciò intrapreso uno studio sistematico della densità dell'aria durante il periodo compreso tra l'agosto 1920 e il dicembre 1922 con l'intelligente aiuto dei sigg. Batuecas e Payá.

Le nostre misure sono state eseguite sull'aria di Madrid (altezza sul mare 700 m.), di Barcellona (livello del mare), Sierra de Guadarrama (1960 m.), Valencia e Algeciras (livello del mare).

Abbiamo trovato da principio che la densità media dell'aria di Madrid era maggiore che altrove, cosa che ci ha invogliati ad eseguire misure sistematiche sull'aria di Barcellona e di altre località ad altitudini differenti.

([28]) *A. Leduc*, Masse du litre d'air (1917). ([29]) La bibliografia si trova nella Memoria di *F. G. Benedict:* The Composition of the Atmosphere, Washington, 1912 (Carnegie Inst. n. 166). ([30]) *O. F. Tower*, Journ. Chim Phys., **11**, 249 (1913).

Le misure sono state fatte con tutte le precauzioni necessarie. L'abilità dei miei collaboratori, sopratutto del dott. Payá, è stata tale che nella maggior parte dei casi i risultati parziali di ciascuna misura (ciascun valore rappresenta la media di due o tre valori parziali) differivano di meno di 1/10000, fatto questo che assicura una grande attendibilità alle differenze riscontrate.

Senza entrare nei dettagli daremo un riassunto dei risultati :

ARIA DI MADRID

Mese	Anno	Pressione atmosferica	Peso del litro normale	
Ottobre	1920	699,5	1,29339	
Ottobre	»	707,0	1,29278	
Ottobre	»	706,0	1,29266	
Novembre	»	689,5	1,29345	
Novembre	»	697,0	1,29328	
Novembre	»	715,0	1,29318	
Novembre	»	704,5	1,29267	
Dicembre	»	703,0	1,29322	
Gennaio	1921	712,0	1,29341	
Gennaio	»	712,0	1,29290	riscaldato
Febbraio	»	700,45	1,29316	
Febbraio	»	699,0	1,29343	
Marzo	»	710,0	1,29351	
Marzo	»	709,0	1,29301	riscaldato
Marzo	»	706,0	1,29306	
Aprile	»	697,0	1,29328	
Maggio	»	703,5	1,29284	
Maggio	»	702,0	1,29312	
Giugno	»	700,0	1,29323	
Giugno	»	707,0	1,29338	
Giugno	»	707,0	1,29297	riscaldato
Luglio	»	706,0	1,29326	
Luglio	»	706,0	1,29313	
Settembre	»	706,0	1,29332	
	Media . . .	702,4	1,29315	

ARIA DI BARCELLONA

Mese	Anno	Pressione atmosferica	Peso del litro normale
Settembre	1921	762,5	1,29317
Dicembre	»	758,0	1,29319
Gennaio	1922	758,0	1,29316
Aprile	»	764,0	1,29259
Aprile	»	762,0	1,29271
Maggio	»	765,0	1,29277
Maggio	»	771,0	1,29254
Giugno	»	765,5	1,29269
Luglio	»	767,5	1,29270
Ottobre	»	752,5	1,29319
Novembre	»	769,0	1,29266
	Media . . .	764,1	1,29285

ARIA DI SIERRA DI GUADARRAMA

Mese	Anno	Pressione atmosferica	Peso del litro normale
Dicembre	1922	609,0	1,29332
		ARIA DI VALENCIA	
Agosto	1922	768,5	1,29262
Settembre	»	771,0	1,29270
		ARIA D'ALGECIRAS	
Dicembre	1922	769,5	1,29272
Dicembre	»	771,5	1,29253

Dalle tabelle precedenti risulta che, tranne poche eccezioni, tutti i massimi di densità corrispondono ai minimi di pressione, ed inversamente che tutti i minimi di densità corrispondono a massimi di pressione. Cioè la regola di Loomis-Morley, come Guye l'ha formulata, si verifica in maniera completa. Se si riportano sopra un grafico le differenze tra i valori parziali della densità e della pressione, e i valori medi corrispondenti, prendendo come ascisse arbitrarie i tempi (mesi o settimane), si ottengono le curve delle figure seguenti che mostrano

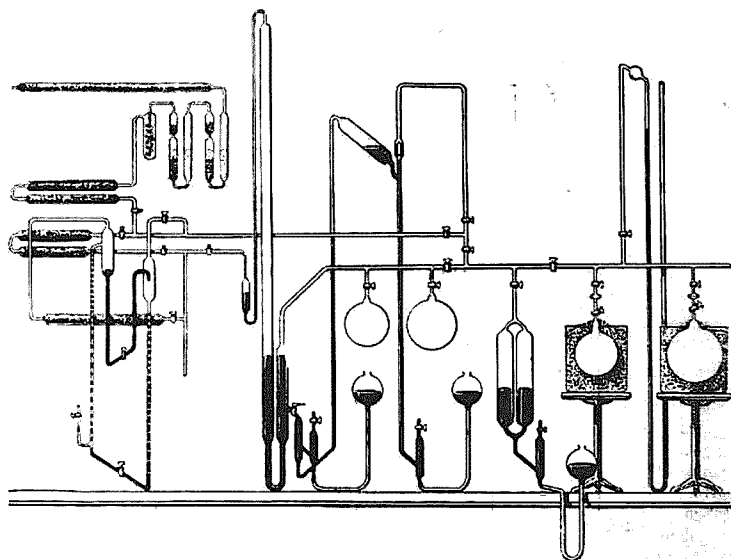



FIG. 2.

chiaramente i rapporti indicati. Sulla curva corrispondente all'aria di Madrid si riscontrano tre punti che noi chiameremo *anomali* e che sono segnati con croci. Questi rappresentano delle densità corrispondenti a massimi di pressione in giornate molto assolate. Noi abbiamo attribuito questo alla presenza nell'aria di tracce di ozono più forti

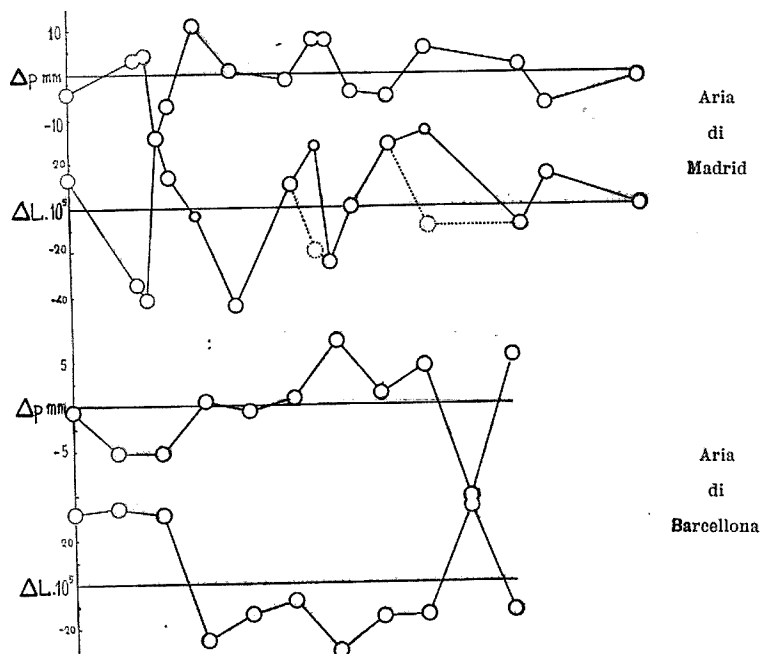



Fig. 3. - **Variazioni relative della densità $\Delta L.10^5$ in relazione con le variazioni relative della pressione Δp.**

dell'ordinario. Effettivamente, se prima di riempire i palloni si fa passare l'aria sopra amianto platinato riscaldato si ottengono i risultati della linea punteggiata, che sono stati segnati sulla tabella con la parola «*riscaldato*». Essi sono in buon accordo con la legge di Loomis-Morley. Questa anomalia non si riscontra nell'aria di Barcellona, località sul livello del mare e con atmosfera meno limpida. Noi ci promettiamo di ritornare ancora sopra questo argomento.

Un'altra conseguenza molto chiara che risulta dalle nostre misure è il rapporto tra la densità e l'altitudine. In contradizione con quello

che esige la legge di Dalton e di Laplace la densità dell'aria (ovvero il tenore in gas più pesanti) aumenta con l'altitudine. Effettivamente noi riscontriamo:

Località	Altitudine m.	Densità
Barcellona	0	1,29284
Valencia	0	1,29266
Algeciras	0	1 29263
Madrid	685	1,29314
Guadarrama	1960	1,29332

Si potrebbe obiettare che per certi punti il numero delle misure eseguite non è tanto grande per poter tirare questa conseguenza definitiva. Ma noi abbiamo a nostro vantaggio le misure di altri Autori fatte in località molto differenti:

Località	Autore	Altitudine m.	Densità
Londra	Lord Rayleigh	35	1,29278
Parigi	Leduc	60	1,29278
Ginevra	Guye e coll.	390	1,29289
Monaco	V. Jolly	515	1,29294
Berlino	Schultze	45	1,29281

Si potrebbe anche obbiettare che queste differenze provengono in parte o del tutto da errori di ordine personale. Noi possiamo pertanto applicare quì il metodo già previsto nel caso del volume molecolare normale. Tutti gli Autori sopra ricordati hanno eseguito determinazioni di densità dell'ossigeno seguendo la stessa tecnica. Prendendo l'ossigeno come campione noi possiamo stabilire una serie di rapporti delle densità dell'aria come segue:

Località	Autore	Altitudine m.	Rapporto $\frac{\text{ossigeno}}{\text{aria}}$
Londra	Lord. Rayleigh	35	1,10531
Parigi	Leduc	60	1,10523
Barcellona	Moles e coll.	0	1,10528
Ginevra	Guye e coll.	390	1,10524
Monaco	Von Jolly	515	1,10517
Madrid	Moles e coll.	685	1,10505

Questi dati confermano le considerazioni precedenti.

Prendiamo ora in considerazione gli scarti estremi delle misure. Nelle misure di altri Autori, che noi abbiamo ricalcolato con cura, si riscontrano differenze nei valori delle densità che alcuni Autori come Regnault e Agamennone hanno attribuito a cause sperimentali; si tratta sempre di una serie molto considerevole di valori perchè queste variazioni possano essere dovute ad influenza di agenti esterni. Ecco un riassunto di questi scarti estremi:

Autore	Anno	Località	Differenza 10^4
Regnault	1847	Parigi	5,1
Von Jolly	1879	Monaco	6,4
Agamennone	1885	Roma	9,2
Guye e Coll.	1910 17	Ginevra	10,0
Jacquerod	1917-21	Neuchatel	11,7
Moles e Coll.	1920-22	Madrid e Barcellona	7,0
		Media . . .	8,2

Si deve rimanere colpiti dall'accordo di queste differenze estreme trovate da Autori differenti in località differenti.

Questo ci permette di trarre con sicurezza due conclusioni:

a) *durante il periodo di più di 80 anni le variazioni della densità dell'aria in luoghi molto differenti hanno seguito la stessa legge;*

b) *le variazioni estreme della densità nello stesso luogo sono dell'ordine di 1 per mille, cosa che conduce a sconsigliare in maniera definitiva l'impiego dell'aria come campione nelle misure di densità dei gas.*

Abbiamo visto d'altra parte che la densità media aumenta con l'altitudine; *non è possibile perciò adottare un valore medio come campione.*

La densità dell'azoto atmosferico.

Le variazioni della densità dell'aria provengono da variazioni nel tenore d'ossigeno. Noi ci siamo domandati se queste variazioni non potessero in parte essere dovute a scarti nella densità dell'azoto atmosferico, ossia nella mescolanza d'azoto e di gas nobili, determinati da variazioni nel tenore di questi ultimi che nella maggior parte sono gas pesanti (A,Kr,X). Le analisi dei differenti Autori conducono ad ammettere che nell'aria il rapporto N/ gas nobili ha un valore costante (Schlö-

sing, Kellas, Leduc). Abbiamo fatto delle misure di densità di azoto atmosferico seguendo la stessa tecnica seguita per l'aria e aumentando ancora le precauzioni nelle pesate, cosa che ci ha permesso di giungere a scarti che nei valori parziali non oltrepassarono 1/30.000.

L'azoto è stato estratto dall'aria facendolo passare attraverso a lavatori contenenti soluzioni alcaline di acido pirogallico bb_1, di rame metallico in una soluzione ammoniacale di carbonato di ammonio $c_1c_1c_1'$ acido solforico concentrato $d_1d_1d_1'$ ed infine una lunga colonna di rame riscaldata al rosso. Nella maggior parte dei casi l'aria impiegata era servita a misure di densità.

I risultati sono i seguenti:

ARIA DI MADRID

Pressione	Densità dell'aria	Densità dell'azoto
707	1,29297	1,25681
699	1,29343	1,25688
689	1,29345	1,25690
702	1,29312	1,25685
706	1,29308	1,25673
	Media . . .	1,25681

ARIA DI BARCELLONA

Pressione	Densità dell'aria	Densità dell'azoto
764	1,29259	1,25673
765	1,29277	1,25673
771	1,29254	1,25660
765,5	1,29269	1,25665
752,5	1,29312	1,25680
769	1 29266	1,25667
	Media . . .	1,25669

ARIA DI VALENCIA

Pressione	Densità dell'aria	Densità dell'azoto
768,5	1,29262	1,25666
771	1.29270	1,25665
	Media . . .	1,25666

Si vede che esiste completo parallelismo tra le variazioni dell'aria e quelle dell'azoto. Anche quest'ultimo perciò (*mescolanza di azoto e gas nobili*) segue la legge generale.

Deve dunque ammettersi che alle basse pressioni corrisponde un aumento nel contenuto di gas nobili. Sussiste pure il rapporto tra densità e altitudine, come lo mostrano i valori medi. Facciamo infine no-

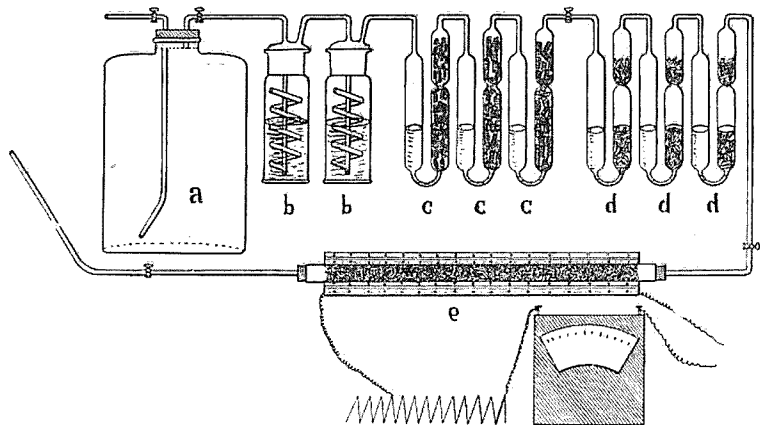



FIG. 4.

tare che i valori trovati da noi per l'aria di Barcellona e di Valencia (livello del mare) sono identici a quelli trovati da lord Rayleigh e Leduc (1,25669 e 1,25664).

Analisi dell'aria. — Abbiamo già messo in evidenza la differenza molto netta tra le conclusioni degli analisti e quelle dei fisici e chimico fisici intorno alla composizione dell'aria atmosferica in rapporto con le condizioni metereologiche e abbiamo fatto pure notare che le analisi di Leduc ([31]) dimostrano come le variazioni nel tenore in ossigeno siano più grandi che non appaia dalle analisi correnti.

Abbiamo anche detto che, a nostro parere, le misure fisico-chimiche sono più esatte delle analisi. Per quanto abbiamo già confermata la precisione delle misure di densità e l'esistenza di considerevoli variazioni (circa 1 per mille) in questi dati noi abbiamo voluto avere anche una conferma analitica. D'altra parte, poichè si conosce esattamente la densità dell'ossigeno, determinata da me assieme con i sigg. Gonzalez e Crespi ([32]) e quella dell'azoto atmosferico a pressioni differenti, si può calcolare la composizione dell'aria e confrontare il risultato analitico con quello calcolato.

([31]) *A. Leduc*, Masse du litre d'air (1917). ([32]) *Moles* ed *Gonzalez*, Journ. Chim. Phys., 19, 310 (1921); *Moles* ed *Crespi*, An. Soc. esp. Fis. Quim., **20**, 190 (1922).

Era evidente che solo l'impiego di assorbenti solidi per l'ossigeno poteva dare risultati di esattezza sufficiente, e perciò impiegammo sia il metodo di Leduc (fosforo giallo in cilindri leggermente umido) sia il rame metallico riscaldato a 590-600°. Riscaldando al rosso si hanno risultati errati poichè l'ossido di rame si dissocia sensibilmente al disotto di 600°. Questo fatto ha alterato i risultati di von Jolly.

Senza entrare nei dettagli della tecnica seguita diremo soltanto che un peso dato di aria, della quale si conosce la densità, veniva lasciato in contatto con il fosforo, prima a 0° e poi alla temperatura ambiente; oppure veniva fatto passare per un tubo con del rame riscaldato a 600°. Dall'aumento di peso del fosforo o del rame si ricavava la quantità di ossigeno.

Occorre avvertire che tutte le operazioni si eseguivano nel vuoto e che gli apparecchi erano muniti di contrappesi come nelle pesate di precisione. L'operazione nel suo insieme è molto lunga, il che impedisce di ripetere le analisi. A titolo di esempio riporteremo i risultati seguenti:

Densità dell'aria	Densità dell'azoto	Metodo	Ossigeno °/₀	
			Calc.	Trov.
1,29253 (Valencia)	1,25665	rame	20,83	20,81
1,29306 (Madrid)	1,25681	rame	21.07	21.07
		fosforo	—	21,07

L'accordo è dunque soddisfacente. Se si fa il calcolo per l'aria di Parigi (media) analizzata da Leduc si trova:

Aria	Densità dell'azoto	Metodo	Ossigeno °/₀ Calc.	Ossigeno °/₀ Trov.
1,29278	1,25666	fosforo	20,98	20,99

Infine, per l'aria di Madrid di massima densità si calcola:

1,29345	1,25690	21,25

cioè la variazione estrema nella proporzione di ossigeno è 21,25—20,83 = 0,42 °/₀, mentre le analisi ordinarie mostrano al più delle differenze di 0,2 °/₀.

La presenza dell'ozono nell'aria a grandi altitudini. — Abbiamo già fatto notare che nell'aria di Madrid si riscontrano talvolta densità ano-

male in disaccordo con la legge generale e corrispondenti a periodi di alta pressione, cielo sereno e sole. Ammettemmo che l'aria in questi casi doveva contenere traccie considerevoli d'ozono, poichè dopo essere passata sull'amianto platinato riscaldato, la sua densità ritornava normale.

Queste tracce di ozono non venivano però svelate dagli ordinari reattivi (ioduro di potassio, fluoresceina).

Le recenti ricerche sistematiche di Fabry [33] e di Harrison [34], sulla quantità di ozono esistente nell'atmosfera, hanno mostrato che esiste un rapporto tra la quantità di ozono, negli strati vicini alla terra, e la pressione: *a una bassa pressione corrisponde sempre un forte tenore in ozono e viceversa.*

In primavera il tenore è massimo, in inverno minimo (in relazione con le radiazioni ultraviolette).

Generalmente si ammette che la formazione dell'ozono si verifichi ad altitudini di 40 Km., ma, in ogni caso, il rapporto con la pressione dimostra che, d'accordo con i nostri risultati, l'ozono si trova anche in strati molto più bassi.

Ricorderemo inoltre l'osservazione fatta da H. John [35] sulla ossidazione del toluolo ad acido benzoico per opera dell'ossigeno dell'aria in presenza del 2 % di antrachinone che funziona da catalizzatore. Questo Autore afferma che la luce solare agisce tanto più energicamente quanto maggiore è l'altitudine; a Davos il rendimento era doppio che a Praga. Secondo il nostro modo di vedere l'azione è dovuta alle tracce di ozono contenute nell'aria di montagna.

Risultati ottenuti in altre ricerche. — Dopo questo riassunto delle nostre ricerche sull'aria, i cui risultati sono per la maggior parte inediti riassumeremo i risultati ottenuti in altri campi.

Revisione della densità dell'acido bromidrico e peso atomico del bromo. — Questo lavoro è stato fatto nel laboratorio di chimica-fisica di Ginevra sotto la direzione del nostro compianto Maestro, il prof. Guye, e che ci ha iniziato in questo genere di ricerche [36].

Guye si era proposto di controllare con metodi fisico-chimici i pesi atomici degli alogeni che gli dovevano servire a fissare in maniera definitiva il rapporto argento, alogeno, ossigeno. Dopo le ricerche sul peso atomico del cloro abbiamo iniziato quelle sul bromo. La morte improvvisa del Maestro interruppe quest'opera così bene concepita.

[33] *Fabry,* J. Math. Physics., 4, 1 (1925). [34] *D. N. Harrison*, Proc. Roy. Soc., 110-A, 660 (1926). [35] *H. John*, Ber. deut. chem. Ges., 58, 1563 (1925). [36] *E. Moles*, Journ. Chim. Phys., 14, 389 (1916); Zeit. phys. Chem., 115, 61 (1925).

Riassumeremo brevemente i risultati già noti:

Il gas venne preparato con 4 metodi differenti:

a) idrolisi del bromuro di fosforo;

b) reazione di H_2S sul bromo umido;

c) azione del vapore di bromo sulla paraffina;

d) azione del vapore di bromo sulla naftalina riscaldata.

Le misure di densità sono state fatte secondo la tecnica di precisione descritta in principio.

La densità è stata determinata a 1, $^2/_3$ e $^1/_3$ di atmosfera. I risultati medi, nei quali sono state fatte tutte le correzioni, sono i seguenti:

Metodo	N. delle misure	Peso del litro	Peso atomico
a)	18	3,64464	Br = 79,927
b)	6	3,64394	79,912
c)	6	3,64458	79,926
d)	3	3,64414	79,915
	33		79,920

Furono inoltre eseguite 11 determinazioni a $^2/_3$ e 17 a $^1/_3$, ossia in tutto 61 misure di densità. Per lo scarto dalla legge di Avogadro abbiamo trovato il valore 1,00932. Il peso atomico Br = 79,920 che così si deduce, si trova in buon accordo con il valore chimico, ed è identico a quello della tabella internazionale.

Revisione delle densità di FCH_3 e del peso atomico del fluoro. — L'elemento fluoro, le cui proprietà si distaccano nettamente da quelle degli altri alogeni, presenta il vantaggio di dare un considerevole numero di derivati gassosi molto stabili. La preparazione di questi derivati puri è tuttavia molto difficile.

Abbiamo intrapreso con il dott. Batuecas lo studio di FCH_3 [37]. Come metodi di preparazione, i soli che hanno fornito buoni risultati sono stati:

a) la reazione tra fluoruro di potassio e metil-solfato di potassio

b) la reazione tra ioduro di metile e fluoruro d'argento.

Lavoravamo nel vuoto seguendo la tecnica perfezionata abituale. Le misure di densità furono fatte a 1, $^2/_3$ e $^1/_3$ atmosfera. Il riassunto dei risultati già noti è il seguente:

[37] *E. Moles* ed *T. Batuecas*, loc. cit.

Peso del litro.

a 1 atm.	23 misure	1,54507
$^2/_3$ »	15 »	1,53576
$^1/_3$ »	8 »	1,52665

per $1 + \lambda$ si deduce il valore 1,01802 da cui si calcola per il peso atomico del fluoro:

$$F = 18,998 \text{ (in cifra tonda 19,00).}$$

Contemporaneamente a noi, E. F. Smith e van Hagen [38] hanno trovato F = 19,005 ossia in cifra tonda 19,00. Questo è il valore che nella tabella internazionale ha sostituito il vecchio valore di J. Meyer F = 19,03.

Revisione critica e sperimentale della densità dell'ossigeno gassoso. — Durante le misure precedenti noi abbiamo fatto assieme al Dr. Batuecas [39] alcune determinazioni di densità dell'ossigeno, le quali ci fornirono in media un valore nettamente più basso di quello comunemente accettato come più probabile: Lo = 1,42905. Questo risultato m'indusse àd intraprendere la revisione critica dei risultati precedenti e contemporaneamente, in collaborazione col mio assistente dott. Gonzalez la revisione sperimentale della densità [40].

Adottando come punto di partenza le costanti ausiliarie più esatte, ho ricalcolato tutte le misure nelle quali si disponeva di dati parziali. Ho potuto constatare un certo numero di piccoli errori, di correzioni trascurate, ecc., le quali hanno cambiato del tutto l'aspetto dei risultati. Ho potuto riunire così 169 misure eseguite da nove Autori differenti, che adoperarono metodi differenti, e utilizzarono ossigeno preparato in tre maniere diverse.

Ecco il riassunto di questi risultati:

Autore	Peso del litro	Autore	Poso del litro
Jolly (è m.)	1,42896	Jacquerod e Tourpaian (14 m.)	1,4289
Lord Rayleigh (16 m.)	1,42894	Bruilants (10 m.)	1,42879
Morley (41 m.)	1,42892	German (22 m.)	1,42905
Ledue (6 m.)	1,42880	Scheuer (31 m.)	1,42910
Gray (8 m.)	1,42891		
Moles e Batuecas (14 m.)	1,42882		

[38] *E. F. Smith* ed *W. K. van Haagen* (pub. Carnegie Inst. n. 267, Washington 1917). [39] *E. Moles* ed *T. Batuecas*, loc. cit. [40] *Moles* ed *Gonzalez*, loc. cit., e An. Soc. esp. Fis. Quim., **20**, 72 (1922).

La media generale 1,42892 è evidentemente più bassa del valore adottato e non differisce molto da quello trovato da noi. Questi risultati c'incoraggiarono ad eseguire la revisione sperimentale impiegando il più grande numero possibile di metodi di preparazione.

L'ossigeno venne preparato:

a) per decomposizione termica del permanganato di potassio;

b) per decomposizione termica del clorato di potassio;

c) per decomposizione termica degli ossidi di mercurio e di argento;

d) per elettrolisi dell'idrato di bario.

I risultati medi sono i seguenti:

Metodo *a*)	(19 misure)	1,42890
Metodo *b*)	(6 misure)	1,42863
Metodo *c*)	(14 misure)	1,42906
Metodo *d*)	(6 misure)	1,42900
	Media	1,42892

La media generale delle 45 misure è identica a quella trovata nella revisione critica. Restava quindi stabilito che il valore adottato come più probabile era di circa 1/10000 troppo elevato. Questa differenza doveva ripercuotersi su tutti i risultati fisico-chimici calcolati prendendo $L_0 = 1,42905$.

Insieme al nostro assistente dott. Crespi ([11]) abbiamo anche controllato il valore della densità dell'ossigeno seguendo un metodo volumetrico.

Il risultato ottenuto:

$$Lo = 1,42895$$

conferma ancora una volta il precedente. Noi possiamo aggiungere a questi valori un bell'esempio di misure eseguite recentemente da Baxter e Starkweather ([12]) con tutte le cure possibili. La media di 66 misure tutte concordanti fornisce per il litro:

$$Lo = 1,42898$$

valore leggermente più alto del nostro.

([11]) *Moles* ed *Crespi*, An. Soc. esp. Fis. Quim., **20**, 190 (1922). ([12]) *Baxter* ed *Starkweather*, Proc. Ac. Nat. Sc. Washington, **12**, 20 (1926).

Indicammo già altrove ([43]) le cause di errore possibili in queste misure.

Si arriva così ad un insieme di 281 misure di densità dell'ossigeno provenienti da 5 differenti metodi di preparazione, eseguite da 13 autori differenti con metodi diversi (pallone, volumetro, bilancia aereostatica), che conducono in media per il peso del litro al valore:

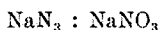
$$Lo = 1,42893$$

come più probabile al momento attuale.

Revisione della densità e del peso atomico dell'azoto. — Noi abbiamo segnalato che nella tabella internazionale del 1916 i nuovi valori ammessi per C (12,005) e per S (32,060) presi da una memoria di Richards e Hoover avevano il difetto che questi Autori avevano preso per il sodio un valore 22,995 che era incompatibile con i valori di riferimento Ag 107,880, Cl 35,457 e Br 79,916.

Il valore trovato da Richards e Wells dai rapporti Na:Cl:Ag e Na:Br:Ag era Na = 22,998 e con questo valore si arrivava a C=12,001 e S = 32,056 ([44]).

In collaborazione con il dott. Clavera ([45]) eseguimmo la revisione del peso atomico del sodio scegliendo un rapporto indipendente dagli alogeni e dall'argento. Questo rapporto era:

$$NaN_3 : NaNO_3$$

e conduce direttamente a $Na:O_3$ se si conosce bene il valore del peso atomico di N. Quantità pesate di azoturo di sodio molto puro vennero trasformate quantitativamente in nitrato. Il rapporto trovato è stato 1,30734. Di questo rapporto, ammettendo differenti valori probabili per N, si arriva:

con N =	14,010	a	Na = 22,978
	14,009		22,988
	14,008		22,998
	14,007		23,008
	14,006		23,017

([43]) *E. Moles*, Ber. deut. chem. Ges., 59, 740 (1926). ([44]) *T. W. Richards* ed *Hoover*, J. Am. Chem. Soc., 37, 106 (1915). ([45]) *E. Moles* ed *J. M. Clavera*, Zeit. phys. Chem., 107, 423 (1924).

Si vede che solo il valore 14,008, o un valore molto approssimato a questo è il più probabile, ma per decidere questa questione era necessario riesaminare ancora la densità dell'azoto. Eseguimmo prima la revisione sistematica critica come per il caso dell'ossigeno e poi la revisione sperimentale insieme al dott. Clavera ([46]). L'azoto venne preparato per riscaldamento dell'azoturo di sodio, e la sua densità venne determinata con il volumetro. La media di 6 misure concordanti è stata $L_N = / 1{,}25042$.

I risultati ottenuti da altri e ricalcolati da noi sono i seguenti:

Lord Rayleigh (18 misure)	1,25071
Leduc (? misure)	1,25032
Gray (2 misure)	1,25057

L'insieme di tutti questi risultati conduce in media a $L_N = 1{,}25055$, da cui, con il valore più probabile di $1 + \lambda$ 1,00044, si deduce $N = 14{,}008$, in perfetto accordo con quanto avevamo previsto.

Riprendemmo pertanto la revisione della densità impiegando il metodo del pallone con azoto di provenienze diverse:

a) decomposizione di NH_4NO_2;

b) riduzione di NO;

c) ossidazione dell'urea sia con l'ipobromito, sia con il nitrito in soluzione acida.

I risultati (ancora inediti) sono stati i seguenti:

Metodo *a*)	24 misure	1,25057
» *b*)	8 misure	1,25057
» *c*)	18 misure	1,25056

La media generale è 1,25056, in molto buon accordo con la precedente.

Insieme al dott. Batuecas determinammo il valore di $1 + \lambda$ che è risultato in media uguale a 1,00046 e perciò il peso atomico risulta:

$$N = 14{,}0082.$$

Esso conferma il nostro valore per il sodio e rappresenta anche una conferma del valore $C = 12{,}000$ introdotto in seguito nella tabella internazionale.

([46]) *E. Moles* ed *J. M. Clavera*, Journ. Chim. Phys., **21** (1924); J. Am. Chem. Soc. (sotto prensa).

Revisione della densità dell'acido iodidrico. Peso atomico dello iodio. Fra i rapporti ben determinati chimicamente si ritrova quello Ag:I. L'iodio è il solo tra gli alogeni che fornisce un composto ossigenato ben definito: l'anidride iodica. Esso è servito di base alle ricerche molto accurate di Baxter e di Guichard per stabilire il rapporto $I_2:O_5$. Anche noi pertanto abbiamo voluto studiare il rapporto diretto I:O mediante la determinazione del litro normale di acido iodidrico. Questo lavoro è stato intrapreso con l'aiuto del dott. Miravalles [17] e si è mostrato pieno di difficoltà. In primo luogo occorre notare che il gas iodidrico è molto fotosensibile, si decompone con le materie organiche e con tracce di umidità e di ossigeno, oltre alle precauzioni necessarie in questo genere di misure è stato necessario perciò adottarne delle altre (lavorare a luce rossa, in una cabina rossa, isolare tutti gli apparecchi contenenti il mercurio che viene fortemente attaccato ecc.) Grazie alla infaticabile laboriosità del dott. Miravalles noi siamo riusciti a determinare il peso normale dell'acido iodidrico preparato con i metodi seguenti:

a) sintesi a partire dagli elementi;

b) idrolisi dell'ioduro di fosforo;

c) reazione tra l'acido metafosforico e gli ioduri di sodio e di ammonio.

Soltanto i metodi *a* e *c* hanno fornito un gas puro.

Con il metodo *b* si formano delle impurezze pesanti che non si riesce a separare. Ecco un riassunto dei risultati ancora inediti:

Metodo *a*)	**12 misure**	5,78915
» *b*)	**8 misure**	5,78835
	Media generale	5,78882

A $^2/_3$ di atmosfera il peso del litro normale è risultato:

$$L_{2/3} = 5,7603 \text{ (8 misure)}$$

e a $^1/_3$ di atm.:

$$L_{1/3} = 5,7313 \text{ (11 misure)}$$

Questi ultimi risultati non sono definitivi.

Per lo scarto dalla legge di Avogadro abbiamo provvisoriamente dedotto $1 + \lambda = 1,0148$; da cui si calcola (provvisoriamente) $I = 126,92$.

[17] *E. Moles* ed *R. Miravalles*, An. soc. esp. Fis. Quim., **24**, 356 (1926).

Ricorderemo infine, che per HI come pure per CH_3F, abbiamo anche determinato un certo numero di costanti: punto di fusione e di ebollizione, tensione di vapore ecc. ([48]).

Altre revisioni critiche. — Seguendo lo stesso ordine di idee già illustrato nel caso dell'ossigeno, ritenemmo necessario intraprendere la revisione sistematica, con omogeneità di criteri, dei gas meglio studiati utilizzati come campioni per pesi atomici fondamentali. Oltre le revisioni già indicate per l'ossigeno e l'azoto, recentemente è stata pubblicata una prima memoria comprendente l'idrogeno, l'acido iodidrico e l'acido bromidrico ([49]). Questa revisione, che comprende tutto l'insieme di misure più esatte su questi tre gas, ci ha condotti ai valori seguenti per i tre pesi atomici fondamentali:

H = 1,00777	(201 misure)
Cl = 35,458	(84 misure)
Br = 79,918	(102 misure)

Questi valori si accordano molto bene nel caso degli alogeni con i risultati puramente chimici.

Da questo fatto si ottiene un'altra conferma del valore ammesso presentemente per il peso atomico dell'argento (= 107,880) già bene stabilito con la revisione del peso atomico dell'azoto.

Non sembra che sia da ammettere un valore più basso come è stato proposto recentemente (in particolare dal sig. Richards).

Per l'idrogeno il valore 1,00777 (in cifra tonda: 1,0078) è leggermente più forte di quello ammesso comunemente.

* * *

Da quanto è stato esposto possiamo trarre le seguenti conclusioni:

1. – Sono state dimostrate in maniera decisiva le variazioni nella densità e nella composizione dell'aria. Queste variazioni seguono la legge enunciata da Guye. L'uso di prendere l'aria come campione nelle misure di densità gassosa, deve essere perciò completamente abbandonato.

2. – *L'ossigeno è il solo campione che si deve impiegare.* — La densità di questo gas può essere considerata ben definita con una ap-

([48]) *E. Moles* ed *T. Batuecas*, loc. cit.; *E. Moles* ed *R. Miravalles*, An. soc. esp. Fis. Quim., 23, 509 (1925). ([49]) *E. Moles*, Zeit. phys. Chem., 115, 61 (1925).

prossimazione a 1/50000; (precisione sufficiente nelle determinazioni di pesi molecolari ed atomici). Il volume normale preso come base del calcolo dei pesi molecolari per via fisico-chimica può essere considerato definito con una approssimazione a 1/50000.

3. - Per l'azoto il valore trovato N = 14,008 presenta ancora una leggera incertezza nella quarta decimale. Questo valore conferma quello trovato per il sodio Na = 22,998 e quello dedotto per il carbonio C = 12,000.

4. - Le nostre misure sull'acido bromidrico conducono a Br=79,920 in accordo con il valore chimico.

5. - La revisione della densità dell'acido iodidrico gassoso conduce al valore provvisorio I = 126,92.

6. - Per il fluoro il valore da noi proposto ha permesso di definire la seconda decimale del valore internazionale F = 19,00.

7. - Infine la revisione critica dei risultati riguardanti le determinazioni fisico-chimiche per l'idrogeno, il cloro e il bromo conduce ai risultati seguenti:

$$H = 1,00777 ; \quad Cl = 35,458 ; \quad Br = 79,918$$

che confermano il valore fin quì ammesso:

$$Ag = 107,880.$$

Questo è il bilancio, modesto ma molto sincero, dei nostri 10 anni di ricerche sui gas.

Madrid. — Laboratorio de Investigaciones fisicas.

MAMELI Efisio. — **Mercurazione nella serie aromatica.** - Nota VI [1].
Derivati mercurati dell'o.cresolo.

Le conoscenze sulla mercurazione dei cresoli si limitavano finora quasi esclusivamente ai derivati mercurati del p.cresolo, che reagisce con l'acetato di mercurio in soluzione alcoolica anche più prontamente del fenolo e del quale si conoscono vari derivati mono- e dimercurati [2].

Non sono state invece pubblicate ricerche sistematiche sulla mercurazione dell'orto- e del meta cresolo, ma solo alcune ricerche speciali dirette alla preparazione di composti destinati ad applicazioni terapeutiche o industriali.

Per limitarmi all'o.cresolo, di cui mi occupo nella presente memoria, si conoscono l' acido 1.ossi-2.metil-6.idrossimercurio-fenil-4.arsinico ottenuto per azione dell' HgO sull'acido o.cresolarsinico, l'acido 6.6'.mercuri-bis.1.ossi-2.metilfenilarsinico, ottenuto per riduzione del prodotto precedente [3], il cianuro di o.cresolmercurio, preparato per azione della soluzione acquosa di $Hg(CN)_2$ sul cresolo in presenza di NaOH o per azione del NaCN sul solfato di o.cresolmercurio, usato come fungicida o nella disinfezione dei semi o in altre pratiche di patologia vegetale [4], e per il quale non è stata determinata la posizione del gruppo mercurico rispetto al nucleo benzenico. Pochi altri derivati mercurati applicati ad usi di terapia vegetale vennero ottenuti dal cresolo grezzo [5] altri furono oggetto di ricerche relative alla loro azione disinfettante e al loro uso in saponi medicinali [6].

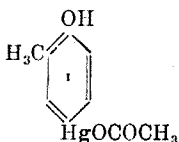
L'unico composto ottenuto finora per mercurazione con acetato mercurico è il diacetato del 4.nitro 2.ossi-1.metilbenzolo, anch'esso destinato a scopo terapeutico [7].

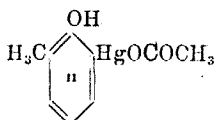
[1] Vedi note precedenti, questa Gazzetta, 52, I, 352; II, 1, 18, 23, 113 (1922).
[2] *Dimroth*, Direkte Einführung von Hg in arom. Verbind. 33 (1900); Ber., 35, 2856 (1902); *Rother*, Dissertat., 9 (1911); Brevetto inglese N. 24981 (1912); *Whitmore*, Organ. compounds of Hg, 275-7 (1921); *Whitmore, Hanson* e *Leuck*, J. Am. Chem. Soc., 48, 1013 (1926). [3] Brevetto N. 255030, *Chem.Zentr.* I, 354 (1913) [4] *Klages* Saccharin Fabrik von Fahlberg-List & C., Brevetto inglese N. 188376; Saccharin Fabrik von Fahlberg-List &C., Brevetto norvegese N. 36715; Chem. Zentr., IV, 243 (1923). Vedi anche il brevetto tedesco N. 410969 Chem. Zentr., I, 2407, (1925) ove sono indicati dei solfiti di cresolmercurio, ma non è specificato di quale cresolo si tratti. [5] Brevetto inglese N. 228595 Chem. Zentr., I, 2408, (1925). [6] *Schrauth* e *Schoeller*, Ztschr. Hyg. u. Infekt-Krank., 82, 279 (1916). [7] *Abbott Labor.* (Raiziss), Brevetto americano N. 1554293 Chem. Zentr., I, 1291 (1926).

Si rileva da tale breve rassegna che, se si conoscono prodotti di mercurazione di alcuni derivati dell'o.cresolo, non si conoscono invece i derivati di mercurazione diretta dell'o.cresolo a mezzo dell'acetato mercurico, i quali devono considerarsi, per le ragioni esposte nella Nota I, come i composti fondamentali fra i derivati mercurati dell'o.cresolo.

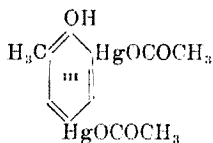
Nella presente memoria dimostro che l'o.cresolo può mercurarsi con l'acetato mercurico, analogamente agli altri fenoli, per quanto in condizioni sperimentali un po' differenti, descrivo le condizioni per tale mercurazione, i prodotti che se ne ottengono, nonchè alcuni derivati.

Facendo reagire a freddo una molecola di acetato mercurico su una molecola di o.cresolo, in soluzione acquoso-acetica, si ottengono in preponderanza due derivati monomercurati dell'o.cresolo e precisamente i due acetati di o.cresolmercurio isomeri, che differiscono fra loro per la posizione del gruppo acetomercurico rispetto all' OH fenico. Ad essi spettano le formole di costituzione I e II:

OH
H_3C (I)
$HgOCOCH_3$

acetato di 2.metil-1.fenol-4.mercurio
p. f. 153-155° e. d. 186°

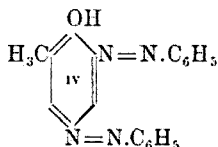
OH
H_3C (II) $HgOCOCH_3$

acetato di 2.metil-1.fenol-6.mercurio
p. f. 123-125° c. d. 191°

Nella stessa operazione si formano piccole quantità del derivato dimercurato. Facendo agire due mol. di acetato mercurico su una mol. di o.cresolo nelle stesse condizioni, ma operando a caldo, si ottiene quasi esclusivamente il derivato dimercurato, a cui spetta la formola III:

OH
H_3C (III) $HgOCOCH_3$
$HgOCOCH_3$

diacetato di 2.metil-1.fenol-4.6.mercurio
p. f. 192-195° c. d.

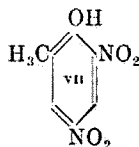
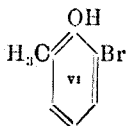
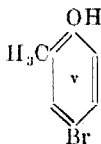
La posizione dei gruppi acetomercurici nei derivati monomercurati fu dimostrata per vie differenti e cioè a mezzo del comportamento che tali derivati presentano nella copulazione con i diazoniosali e a mezzo del comportamento nella bromurazione e nella nitrazione.

E' noto che nella copulazione dei diazoniosali con i fenoli mercurati, i gruppi mercurati che si trovano in posizione para rispetto all'OH vengono in generale spostati dall'azogruppo, mentre quelli che si trovano in posizione orto permangono ([8]). Copulando l'acetato di o.cresolmercurio (I) p. f. 153-155° con cloruro di diazobenzolo, oltre la sostituzione del gruppo acetomercurico con l'azogruppo, ho avuto l'entrata di un secondo azogruppo in posizione orto, arrivando così all'orto cresoldisazobenzolo (IV) p. f. 114-115°, già noto:

OH
H_3C — IV — $N=N.C_6H_5$
$N=N.C_6H_5$

Tale risultato è analogo a quelli già riscontrati per i derivati mono mercurati del timolo ([9]).

Il medesimo acetato di o.cresolmercurio, trattato con bromo, fornì il 4.bromo-2.metil-1.fenolo, p. f. 64° già noto (V).

Nell'acetato di o.cresolmercurio (II) p. f. 123-125°, la posizione del gruppo acetomercurico in orto rispetto all'ossidrile era già chiaramente indicata per esclusione, dato che l'altro isomero conteneva detto gruppo in posizione para e dato che nella mercurazione dei fenoli non è stata ancora riscontrata la formazione di composti metamercurati. Tuttavia ho raggiunto la dimostrazione diretta, perchè esso ha fornito, per azione del bromo, un bromo o.cresolo oleoso p. e. 210° a cui devesi attribuire la costituzione del 6.bromo-2.metil-1.fenolo (VI) già noto:

V	VI	VII
OH; H_3C; Br	OH; H_3C; Br	OH; H_3C; NO_2; NO_2

Inoltre, tanto il monoacetato di o.cresolmercurio p. f. 153-155°, quanto quello p. f. 123-125°, per azione dell' HNO_3, portano ad uno stesso dinitrocresolo, cioè al 4.6.dinitro-2.metil-1.fenolo (VII), p. f. 85-87°: già

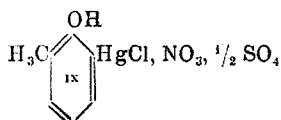
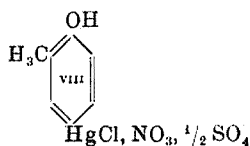
([8]) *Dimroth*, Ber., 35, 2859 (1902); Direkte Einf. von Hg in arom. Verb., 17, 46 (1900); *Whitmore*, Org. Comp. of Hg 255, 258, 259. ([9]) *Mameli* e *Mannesier-Mameli*, questa Gazzetta, 52, II, 4 (1922).

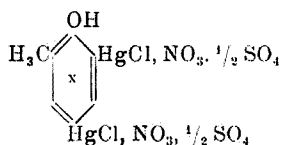
noto, dimostrando così che nessuna delle posizioni meta rispetto all' OH era stata precedentemente occupata dai gruppi acetomercurici.

Per quanto riguarda la dimostrazione della posizione del gruppo acetomercurico nel diacetato di o.cresolmercurio (III) p. f. 192-195°, essa fu raggiunta ancora a mezzo della nitrazione, la quale conduce allo stesso dinitrocresolo (VII) ora indicato, in cui la posizione attuale dei nitrogruppi svela la posizione precedente dei gruppi acetomercurici.

Per completare la conoscenza dei composti mercurati dell'o.cresolo ho preparato, partendo dai due monoacetati di o.cresolmercurio isomeri i corrispondenti cloruri, nitrati e solfati (VIII-IX):

OH
H_3C VIII
HgCl, NO_3, $^1/_2$ SO_4

OH
H_3C IX HgCl, NO_3, $^1/_2$ SO_4

e partendo dal diacetato di o.cresolmercurio i corrispondenti dicloruro, dinitrato, disolfato (X):

OH
H_3C X HgCl, NO_3. $^1/_2$ SO_4
HgCl, NO_3, $^1/_2$ SO_4

PARTE SPERIMENTALE.

La mercurazione dell'o.cresolo, per azione diretta dell'acetato mercurico, si può ottenere in diverse condizioni sperimentali e cioè facendo reagire i due corpi in soluzione acquoso-alcoolica o in soluzione acquosa-acetica, a freddo o a caldo. A differenza di quanto riscontrai per il fenolo ([10]), ho ottenuto i migliori rendimenti, rispetto ai derivati mono mercurati, operando in soluzione acquoso-acetica a freddo. Per i derivati dimercurati ottenni il miglior rendimento operando in soluzione acquoso acetica a caldo.

Riferirò più avanti le modalità di tali procedimenti; qui riporto i rendimenti ottenuti in alcune delle mercurazioni con essi eseguite, rap-

([10]) Nota I, 355.

presentati, per comodità di confronto, per mezzo delle quantità di HgO, che in ciascuna mercurazione andarono a costituire il derivato mercurato in para rispetto all'OH fenico (I), quello mercurato in orto (II), e quello dimercurato (III).

Rapporto o.cresolo : HgO	Derivati monomercurati		Derivato dimercurato	Totale
	I	II	III	
1 : 1	52,5	20,7	7,0	80,2
1 : 1	54,8	13,4	2,6	70,8
1 : 1	50,3	15,0	4,6	69,9
1 : 1	62,3	14,5	2,9	79,7
1 : 2	—	—	88,4	88,4

Dalle cifre che precedono si rileva che, nella preparazione dei derivati monomercurati, il composto mercurato in para rispetto all'OH fenico è sempre pravalente su quello ortomercurato.

Operando in soluzione acquoso-acetica a caldo, con quantità equimolecolari di cresolo e di HgO, i rendimenti dei derivati monomercurati diminuiscono notevolmente, ma si poterono sempre nettamente separare i due isomeri monomercurati.

Preparazione dei cresoli monomercurati. — Nella soluzione preparata sciogliendo a caldo gr. 21,6 (1 mol.) di HgO in 500 cmc. di H_2O + gr. 18 di acido acetico (eventualmente filtrata, per separare traccie di HgO indisciolto), poi raffreddata, si versa a poco a poco e agitando la soluzione di gr. 10,8 (1 mol.) di cresolo in 10 cmc. di alcool. Si nota dapprima un intorbidamento bianco con separazione di gocce oleose. Tanto l'uno che le altre scompaiono con l'agitazione e si ha un liquido incoloro e omogeneo, in seno al quale incominciano poco dopo a formarsi delle agglomerazioni mammellonari, alcune bianche, altre paglierine, la cui deposizione può prolungarsi per 2-3 giorni. Tale prodotto è costituito quasi esclusivamente dall'acetato di 2.metil-1.fenol-4.mercurio (I).

Successivamente le a.m. lasciano depositare più lentamente, dal 3° al 7° giorno circa, un secondo prodotto di aspetto cristallino bianco, costituito dall'acetato di 2.metil-1.fenol-6.mercurio (II).

Le a.m. possono ancora dare, per spontanea evaporazione, nello spazio di parecchi mesi, pochi grammi di prodotto generalmente roseo, costituito da miscele impure in cui prevale il derivato dimercurato.

Acetato di 2.metil-1.fenol-4.mercurio (I). — Costituisce, come ho detto, il deposito, che si separa nei primi 2-3 giorni nella mercurazione

dell'o.cresolo, eseguita secondo il procedimento ora indicato. Le agglomerazioni mammellonari bianche o paglierine, così ottenute, lavate con acqua e successivamente con poco alcool e con etere, danno una polvere bianca cristallina, a p.f. variabile fra 150-155°, a seconda del grado di purezza. Talvolta usando o.cresolo e ossido mercurico puri e operando allo scuro, alcune porzioni presentano già il p.f. e i dati analitici del prodotto puro (vedi analisi 1).

La cristallizzazione frazionata dall'alcool e l'estrazione frazionata con etere dimostrano, con l'identità dei p.f. delle diverse porzioni ottenute, che il prodotto è costituito da un'unica sostanza e solo talvolta si può separare una piccola porzione di prodotto a p.f. 190° circa, che si manifesta identico con il diacetato di o.cresolmercurio.

L'acetato di 2.metil-1.fenol-4.mercurio si purifica per cristallizzazione dall'alcool caldo, in presenza di poco acido acetico, senza insistere con il calore. La sostanza bianca cristallina così ottenuta presenta il p.f. 153-155° con decomposizione a 186-190° (bagno precedentemente scaldato a 100°) e fornisce i dati indicati all'analisi 2 ([11]).

	Trov. 1ª Hg 54,50;	2ª Hg 54,55;	C 29,20;	H 2,90.
per $C_9H_{10}O_3Hg$ calc.	54,70;		29,45;	2,75.

L'acetato di 2.metil-1.fenol-4.mercurio è solubile a freddo e a caldo nell'acido acetico; poco a freddo più a caldo in alcool metilico ed etilico e in etere acetico; insolubile a freddo e poco solubile a caldo in acqua, etere, ligroina, acetone, solfuro di carbonio; insolubile a freddo e a caldo in benzolo, toluene, etere di petrolio, cloroformio, tetracloruro di carbonio. È solubile in KOH dil., un po' meno in NaOH dil. e tali soluzioni danno prontamente per azione dell' CO_2 un precipitato di fiocchi bianchi. È poco solubile in NH_3 dil. Si scioglie poco in HCl a freddo, meglio a caldo con soluzione incolora. È solub. in H_2SO_4 conc., con soluzione colorata lievemente in giallo. Con $FeCl_3$ non si ha nessuna colorazione. Con H_2S in sospensione acquosa rimane inalterato; in presenza di HCl si ha invece abbondante precipitato nero. Con $(NH_4)_2S$ sia in sospensione acquosa, sia in presenza di HCl, si ha precipitato nero, dopo qualche minuto.

Copulazione con i diazoniosali. — La posizione del gruppo acetomercurico fu determinata a mezzo del prodotto di copulazione con un diazoniosale. La soluzione di cloruro di diazobenzene, ottenuta a 0° da 1 gr. di anilina (1 mol.), gr. 6 di HCl d= 1,09 (3 mol.) e gr. 1,03 di $NaNO_2$ (1,5 mol.), si aggiunge goccia a goccia alla soluzione fredda

([11]) Le determinazioni di Hg vennero eseguite col metodo volumetrico di Rupp [Ann. 255, 191 (1917)], eccetto che nel caso dei composti clorurati.

di gr. 3,67 di acetato di 2.metil-1.fenol-4.mercurio (1 mol.) in gr. 32 di NaOH 20 % (4 mol.). Si ha formazione di un precipitato rosso-giallastro che, dopo una notte, viene raccolto alla pompa, lavato e asciugato, poi cristallizzato, da una miscela a parti uguali di etere e di etere di petrolio. Si ottiene una sostanza cristallina, rosso-bruna, p.f. 114-115° solubile negli idrati alcalini, insolubile nei carbonati alcalini, difficilmente solubile in alcool freddo. Queste proprietà coincidono con quelle dell'o.cresoldisazobenzolo (IV) già noto ([12]).

Questo venne preparato, a scopo di controllo, per diretta copulazione, nelle condizioni ora indicate, del cloruro di diazobenzene con o.cresolo. Il prodotto separato spontaneamente in tale copulazione e cristallizzato fuse a 114-115° e tale p.f. mantenne anche se mescolato al cresoldisazobenzolo ottenuto dal composto mercurato, dimostrando così la loro identità.

L'avvenuta sostituzione del gruppo acetomercurico col diazoniogruppo dimostra che il primo si trovava in posizione para rispetto all' OH fenico.

Azione del bromo. — Il monoacetato di o.cresolmercurio (1 mol.) sospeso in acqua si sbatte fino a decolorazione con bromo (2 at.) sciolto in soluzione 40 % di KBr. Il liquido viene poi estratto con etere e la soluzione eterea lascia, dopo distillazione dell'etere, un residuo cri-che purificato per cristallizzazione dall'alcool, presenta il p.f. 64° ed è stallino, da considerarsi, come fu detto, identico al 4.bromo-2.metil-1.fenolo (V).

Nitrazione. — Per la nitrazione dell'acetato di 2.metil-1.fenol-4.mercurio, gr. 2 di tale prodotto si riscaldano a b.m. per 30' con 10 p. di HNO_3 35 %, poi si distilla al vapor d'acqua. Nel distillato passa una sostanza gialla, cristallina, p.f. 85-87°. Tale p.f. coincide con quello del 4.6-dinitro-2.metil-1.fenolo (VI), già noto e che ho preparato, per il confronto, nitrando direttamente l'o.cresolo ([13]). A questo scopo si versa lentamente la soluzione acetica al 50 % di o.cresolo nella soluzione acetica 35 % di HNO_3 d= 1,4 entrambe raffreddate. La miscela assume un colore rosso-giallastro e poco per volta si forma un precipitato. Si agita, poi si versa sul ghiaccio e si distilla al vapor d'acqua. Passa prima il 6.nitro-2.metil-1.fenolo, che, dopo cristallizzazione dall'acool diluito, presenta il p.f. 69°, poi passa il 4.6-dinitro-2.metil-1.fenolo, che, cristallizzato dall'acqua bollente presenta il p.f. 85-87°. La prova di

([12]) *Nölting* e *Kohn*, Ber., **17**, 363 (1884). ([13]) *Rapp*, Ann., **224**, 175 (1884); *Kirsch*, Ber., **18**, 1512 (1885).

miscela fra quest'ultimo composto e il nitroderivato ottenuto dalla nitrazione del prodotto mercurato confermò la loro identità [14].

Acetato di 2.metil-1.fenol-6.mercurio. — Questo corpo, operando nelle condizioni generali di mercurazione già indicate, si depone dal 3° al 7° giorno circa, nel liquido di mercurazione, dopo avere separato il primo deposito ora descritto, e si presenta sotto forma di agglomerazioni bianche mammellonari, che, dopo lavaggio con H_2O, poco alcool ed etere, sono in generale già quasi pure (analisi 1), p. f. 123-125°, con decomposizione a 191° (bagno precedentemente scaldato a 100°).

Può essere ulteriormente purificato, se necessario, per cristallizzazione dall'alcool caldo, con le precauzioni già accennate per l'isomero precedente, tenendo conto che questo secondo isomero può decomporsi in piccola parte per azione della luce e del calore.

Il prodotto così cristallizzato dette i seguenti risultati analitici (analisi 2):

trov. %: 1° Hg 54,52; 2° Hg 54 55; C 29,31; H 2,88.
per $C_9H_{10}O_3Hg$ cal. : 54.70; 29,45: 2,75.

Tale derivato mercurato presenta lo stesso comportamento chimico e gli stessi caratteri di solubilità del suo isomero precedentemente descritto, salvochè è meno solubile a freddo e a caldo in alcool metilico, in etere acetico, più solubile negli idrati alcalini diluiti e in HCl concentrato.

Azione del bromo. — Sbattendo la sospensione acquosa di questo acetato di o.cresolmercurio con bromo sciolto in soluzione 40 % di KBr nelle proporzioni e nelle condizioni già indicate per il precedente isomero, si ha decolorazione del bromo. Il liquido viene estratto con etere e tale soluzione eterea lascia, dopo evaporazione del solvente un residuo oleoso, che distillò quasi completamente a 210°, a pressione ordinaria. Tale sostanza oleosa deve ritenersi come il 6.bromo-2.metil-1.fenolo (VI), che era stato ottenuto per altra via e per il quale era stato trovato il p. e. 199-200° a 749 mm. [15]. Tale bromocresolo p. e. 210° non può esser confuso con gli altri bromocresoli isomeri, che sono tutti solidi e

[14] Per dissipare il dubbio che il nitroderivato p. f. 85-87 fosse, anzichè il 4.6.dinitro-2.metil-1.fenolo, il 4.nitro-2.metil-1.fenolo, anch'esso distillabile al vapor di acqua e i cui p. f. (79-80, 82-85, 94,6-95,96 secondo il solvente) non sono molto distanti da quelli di detto dinitroderivato, ho eseguito sul nitroderivato ottenuto dalla nitrazione dell'acetato di 2.metil-1.fenol-4.mercurio una determinazione di azoto:

trov. %: N 14,29.
per $C_7H_6O_5N_2$ calc. : 14,15.

che ha confermato trattarsi di un dinitroderivato.

[15] *Robertson*, Soc., 93, 789 (1908)

cristallini, mentre quello da me ottenuto rimase oleoso anche dopo purificazione e dopo forte raffreddamento.

Nitrazione. — Anche l'acetato di o.cresolmercurio p. f. 123-125°, per azione dell'HNO_3, nelle condizioni già indicate, dà luogo alla formazione del dinitro-o.cresolo (VII) p. f. 85-87°. Prova di miscela positiva.

Diacetato di o.cresolmercurio (III). — Alla soluzione di gr. 43,2 (2 mol.) di HgO in gr. 500 di H_2O + gr. 36 di acido acetico concentrato completata col riscaldamento, si aggiunge (dopo filtrazione e raffreddamento) a poco a poco e agitando gr. 10,8 (1 mol.) di o.cresolo, sciolti in cmc. 10 di alcool. Si nota intorbidamento, con separazione di gocce oleose; tanto l'uno come le altre scompaiono per agitazione e si ha un liquido omogeneo colorato in giallo, dal quale si deposita una sostanza vischiosa gialla rossastra, che non scompare portando, tre ore dopo la mescolanza, il liquido sin quasi all'ebollizione.

Durante il raffreddamento si separa una sostanza cristallina bianco-paglierina e un olio giallo-rossastro, che isolato e fatto macerare con toluene assume aspetto cristallino. Abbandonando le a. m. della reazione alla spontanea evaporazione, si vanno formando successivamente dei depositi sotto forma di agglomerati cristallini, che vengono a mano a mano raccolti. La deposizione di tali prodotti si prolunga per 3 mesi. Tutti i depositi così ottenuti purificati a mezzo di lavaggi con acqua. alcool ed etere si dimostrano costituiti da un'unica sostanza e precisamente dal diacetato di o.cresolmercurio (III) p. f. 192-195° c. d. (bagno previamente riscaldato a 180°).

All'analisi dette i seguenti risultati:

		Hg	C	H	CH_3COOH
	trov. %:	63,91	20,85	2,18	19,40
per $C_{11}H_{12}O_5Hg_2$	calc. :	64,16	21,11	1,94	19,19

Il diacetato di o.cresolmercurio è solubile in acido acetico concentrato, poco solubile a caldo in alcool, etere e solfuro di carbonio; insolubile a freddo e a caldo in acqua, etere di petrolio, ligroina, benzolo, toluolo, alcool metilico, cloroformio, tetracloruro di carbonio, etere acetico, acetone. È solubile negli alcali diluiti e tale soluzione dà per azione della CO_2, dopo qualche ora, dei fiocchi bianchi. È poco solubile in NH_3 dil. È solubile in HCl conc. con soluzione incolora a freddo e a caldo, in H_2SO_4 conc. con soluzione opalescente. Con $FeCl_3$ non dà nessuna colorazione. Trattato in sospensione acquosa con H_2S resta inalterato, mentre in presenza di HCl si ha abbondante precipitato nero; con solfuro di ammonio si ha, tanto in sospensione acquosa, come in presenza di HCl, un precipitato nero dopo qualche minuto.

Nitrazione. — Gr. 2 dell'acetato di o.cresolmercurio + gr. 6 di HNO_3 35 % si scaldano a b. m. Dopo 20', non essendosi sciolto tutto il diacetato aggiunsi altro HNO_3 35 %, fino a soluzione completa (circa 6 gr.), indi distillai al vapor d'acqua, che trascinò il 4.6.dinitro-2.metil-1.fenolo p. f. 85-86°. Prova di miscela positiva.

Cloruri di o.cresolmercurio (VIII-IX). — I due cloruri di o.cresolmercurio isomeri furono ottenuti partendo dai corrispondenti acetati (I, II), la cui soluzione in poca NaOH 5 % si tratta, dopo filtrazione, con soluzione satura di NaCl contenente qualche goccia di HCl, sino a che il precipitato bianco gelatinoso subito formatosi non aumenta più. Tale precipitato si raccoglie alla pompa, si lava con acqua acidulata con HCl e si fa seccare all'aria al riparo della luce.

Entrambi si presentano come polveri bianche, solubili in acido acetico, insolubili in HO_2 e negli ordinari solventi organici. Il cloruro del 2.metil-1.fenol-6.mercurio (VIII) fonde a 160-162° c. d.; il cloruro del 2.metil-1.fenol-4.mercurio (IX) fonde a 200-202° c. d

Seccati a 105°, diedero all'analisi i seguenti risultati [16]:

Cloruro di 2.metil-1.fenol-4.mercurio (VIII) trovato %: Hg. 58,58.
Cloruro di 2.metil-1.fenol-6.mercurio (IX) trovato %: Hg 58,54.
Per C_7H_7OHgCl, calcolato %: Hg 58,46.

Dicloruro del 2.metil-1.fenol-4.6.mercurio (X). — Venne preparato partendo dal diacetato di o.cresolmercurio (III), per doppio scambio con NaCl, operando analogamente a quanto è stato ora indicato per i derivati monomercurati.

Si presenta come una polvere bianca leggermente giallognola p. f. 210-2 c. d., solubile in acido acetico, insolubile in acqua e nei comuni solventi organici.

Seccato a 105°, fornì all'analisi il seguente risultato:

trov. %: Hg 69,65.
per $C_7H_6OHg_2Cl_2$ calc. : 69,39.

Nitrati e dinitrato di o.cresolmercurio (VIII, IX, X). — Furono ottenuti in modo analogo ai cloruri ora indicati, per doppia decomposizione fra i monoacetati di o.cresolmercurio (I, II) o il diacetato di o.cresolmercurio (III) e $NaNO_3$. I precipitati bianchi polverulenti formatisi furono raccolti alla pompa e lavati con acqua acidulata con HNO_3. Si presentano come polveri bianche, insolubili in acqua e nei solventi organici. Forniscono i p. f. e i dati analitici seguenti (sostanze seccate a 105°):

[16] Determinazione del Hg secondo White, Am. Soc., **42**, 2359 (1920).

	p. f.	Hg % trovato	Hg % calcolato
$\overset{(1)}{HO}.C_6H_3(\overset{(2)}{CH_3})(\overset{(4)}{HgNO_3})$	212-213° c. d.	54,10	54.26
$\overset{(1)}{HO}.C_6H_3(\overset{(2)}{CH_3})(\overset{(6)}{HgNO_3})$	208 210° c. d.	54,07	—
$\overset{(1)}{HO}.C_6H_2(\overset{(2)}{CH_3})(\overset{(4.6)}{HgNO_3})_2$	222 222° c. d. 195	63,90	63,55

Solfati e disolfato di o.cresolmercurio (VIII, IX, X). — Si ottennero facendo agire l'H_2SO_4 dil. (1 : 4) sui due monoacetati di o.cresolmercurio (I, II) e sul diacetato di o.cresolmercurio (III), sciolti in NaOH 5 %, sino a formazione di precipitato, che viene raccolto e lavato con acqua acidulata con H_2SO_4. I solfati di o.cresolmercurio si presentano come polveri bianche fini, infusibili, solubili in acido acetico, insolubili negli ordinari solventi organici. Le determinazioni di Hg vennero eseguite sui corpi seccati a 105°.

	Hg % trovato	Hg % calcolato
$[\overset{(1)}{HO}.C_6H_3(\overset{(2)}{CH_3}).\overset{(4)}{Hg}]_2SO_4$	56,66	56,40
$[\overset{(1)}{HO}.C_6H_3(\overset{(2)}{CH_3}).\overset{(6)}{Hg}]_2SO_4$	56,69	—
$\overset{(1)}{HO}.C_6H_2(\overset{(2)}{CH_3})\overset{(4,6)}{Hg}SO_4$	66,69	66,51

Ringrazio la Signorina Alda Ferrari per la sua diligente collaborazione.

Parma. — Istituto di Chimica Farmaceutica dell' Università.

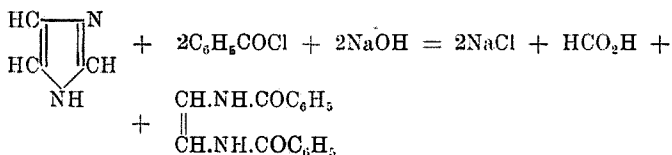
ODDO Bernardo e MINGOIA Quintino. — Sull'apertura del nucleo gliossalinico. - Nota preliminare.

Una tra le più importanti notizie sulla chimica della gliossalina riportata anche nei trattati elementari di Chimica organica, è che benzoilizzando le gliossaline col comune metodo Schotten-Baumann, trattandole cioè con cloruro di benzoile in presenza di soda caustica o di piridina, il loro nucleo si spezza e si formano acidi monobasici e dibenzoildiammine.

Nel caso dell' immidazolo libero, dalle prime ricerche eseguite da O. Wallach, era stato ottenuto un composto che aveva dato valori in-

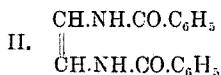
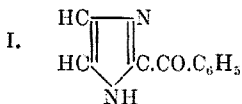
termedi fra quelli richiesti dalla mono- e dalla dibenzoilgliossalina. Quasi contemporaneamente però E. Bamberger, rendendo noti i suoi lavori sui benzimmidazoli, dimostrava che il nucleo di questi composti si apre per benzoilizzazione; ed in successive ricerche, eseguite assieme a Berlé, nel confermare tale interessante notizia, venne nel convincimento che la rottura del nucleo si producesse anche nel trattamento col cloruro di benzoile e idrato sodico dell' immidazolo libero.

E poichè nella reazione potè riconoscere la presenza di acido formico la interpretò nel modo seguente:

$$\begin{array}{l} HC\!\!-\!\!-\!\!N \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \;\; \diagdown \diagup \\ \;\;\; NH \end{array} + 2C_6H_5COCl + 2NaOH = 2NaCl + HCO_2H + \begin{array}{l} CH.NH.COC_6H_5 \\ \| \\ CH.NH.COC_6H_5 \end{array}$$

Pertanto essendo noi riusciti a preparare la *magnesilgliossalina*, seguendo il metodo di B. Oddo per la preparazione dei magnesilpiroli, ed avendo ottenuto per azione del cloruro di benzoile in ambiente di etere anidro un prodotto avente lo stesso punto di fusione, abbiamo incominciato a fare un confronto fra le due sostanze ed abbiamo finora potuto constatare:

1) La formola grezza di ambedue è $C_{10}H_8N_2O$ e non $C_{16}H_{14}N_2O_2$ ammessa da Bamberger.

2) A questa formola corrisponde quella razionale a nucleo chiuso (I) (rimanendo a stabilire la vera posizione del gruppo sostituente) e non la (II).

$$\text{I.} \quad \begin{array}{l} HC\!\!-\!\!-\!\!N \\ \| \quad \| \\ HC \quad C.CO.C_6H_5 \\ \;\; \diagdown \diagup \\ \;\;\; NH \end{array} \qquad\qquad \text{II.} \quad \begin{array}{l} CH.NH.CO.C_6H_5 \\ \| \\ CH.NH.CO.C_6H_5 \end{array}$$

Il composto resiste infatti all'azione degli alcali diluiti e caldi, come richiede la costituzione a nucleo chiuso e chetonica.

3) La presenza dell'acido formico venne confermata da Bamberger solo qualitativamente; noi invece abbiamo potuto verificare che detto acido si forma in quantità assai scarsa, mentre teoricamente per una grammomolecola di gliossalina, si dovrebbero formare gr. 46 di acido formico.

4) Bamberger asserisce che la reazione tra gliossalina e cloruro di benzoile si compie quantitativamente; però, pur non lasciandosi sfuggire che in essa reazione si formano anche notevoli quantità di acido benzoico, non ne tiene un adeguato conto.

Ora noi, avendo notato che impiegando per due molecole di cloruro di benzoile una molecola di gliossalina, la quantità di acido che si separa corrisponde quasi teoricamente alla metà del cloruro acido adoperato, abbiamo rifatto la preparazione del prodotto, impiegando quantità equimolecolari di gliossalina e cloruro di benzoile. in presenza d'idrato sodico, onde assicurarci se effettivamente la reazione si svolgesse nel modo indicato da Bamberger ovvero secondo quanto noi eravamo indotti a ritenere.

L'esperienza confermò le nostre previsioni, cioè, così operando, solo quatità minime di gliossima rimangono inalterate e non si ha quasi affatto separazione di acido benzoico.

Cristallizzando poi il supposto dibenzoildiamminoetilene dell'alcool etilico, per lenta evaporazione dell'alcool madre, si separa a poco a poco, in quantità molto esigua, un prodotto bianco, microaghiforme, il quale, puro, fonde nettamente a 246-247°, mentre Bamberger accenna ad un prodotto secondario, isomero del quale dice non si possa determinare bene il punto di fusione e che però si decempone fra 280-290°. Questo esiguo composto potrà forse spiegare la formazione, durante la reazione, delle tracce di acido formico.

Noi stiamo studiando anche il comportamento della magnesilgliossalina con altri alogeni-derivati, quali l'ioduro di etile, il cloruro di acetile, l'etere clorocarbonico, il cloruro di etilossalile, il cloruro di carbonile, e solo quando avremo ultimato queste ricerche ci riserviamo di dire l'ultima parola su tale interessante reazione sulla quale per altro crediamo opportuno di prendere data.

Pavia. — Istituto chimico-farmaceutico della R. Università. Novembre 1926.

INDICE DEGLI AUTORI

M

N

O

P

INDICE DELLE MATERIE

D

E

F

G

I

L

M

N

O

P

R

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1926 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ANNO LVI. DICEMBRE 1926 FASC. XII.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00
Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Alessandri L. — Reazioni dei nitrosoderivati su composti non saturi. - V. Derivati nitronici, isatogenici ed indolici, da acetileni *o.*-nitrosostituiti. (17-XI-926).

Bigiavi D. e Grechi G. — Derivati del benzolazopirogallolo. (24-XI 926).

Ciusa E. e Grillo G. — Sui composti mercurici del furano e pirrolo. (18-XI-926).

De Carli F. — Le proprietà solventi dell'anidride solforosa e dell'ammoniaca liquide verso alcune sostanze organiche. (23-XI-926).

Denina E. — Riordinamento sintetico e generalizzazione dei principi della fisico-chimica e della energetica. - Nota riassuntiva. (25-XI-926).

Garino M. e Boidi S. — Azione del cloruro di carbonile sul pinene. (2-XI-926).

Garino M. e Bornate O. — Separazione degli antipodi ottici dell'acido cloro-bromo-piruvico. (2-XI-926).

Garino M. e Dagnino A. — Preparazione e proprietà della guaneide piruvica. (2-XI-926).

Mazzucchelli A. e Rossi A. — Sulle densità delle soluzioni acquose di alcuni perclorati monovalenti. - II. (30-XI 926).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;

per $C_{25}H_{20}ON_{6}$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . – The Analyst.
Ann. . . . . – Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. . . . . – Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl. . . . – Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata . . . . – Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. . . . . – Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . – Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . – Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . – Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . . – Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber. . . . . – Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . – Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . – Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim. . . . . – Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . – Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania . . . . . – Buletinul societàlei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . – Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr. . . . . – Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg. . . . . – Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . – Chimie & Industrie.
Compt. rend. . . . . – Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
Eektrochem. Z. . . . . – Elektrochemische Zeitschrift.
Glazz. chim. ital. . . . . . . – Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata . . . . . – Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . . . – Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. – Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . – Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . – Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys. . . . . – Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . – Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem. . . . . – Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . – Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z. . . . . – Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . – Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . – Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . – Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . – Pharmaceutische Zeitung.
Radium. . . . . – Radium.
Rec. trav. chim. . . . . – Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . – Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . – Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . – Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . – Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . – Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . – Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . – Zeitschrift für physiologischenchemie.